

HEIDELBERGER BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

C. W. CORRENS
GÖTTINGEN

F. K. DRESCHER-KADEN
MÜNCHEN

H. STEINMETZ
MÜNCHEN

HERAUSGEGEBEN VON

O. H. ERDMANNSDÖRFFER
HEIDELBERG

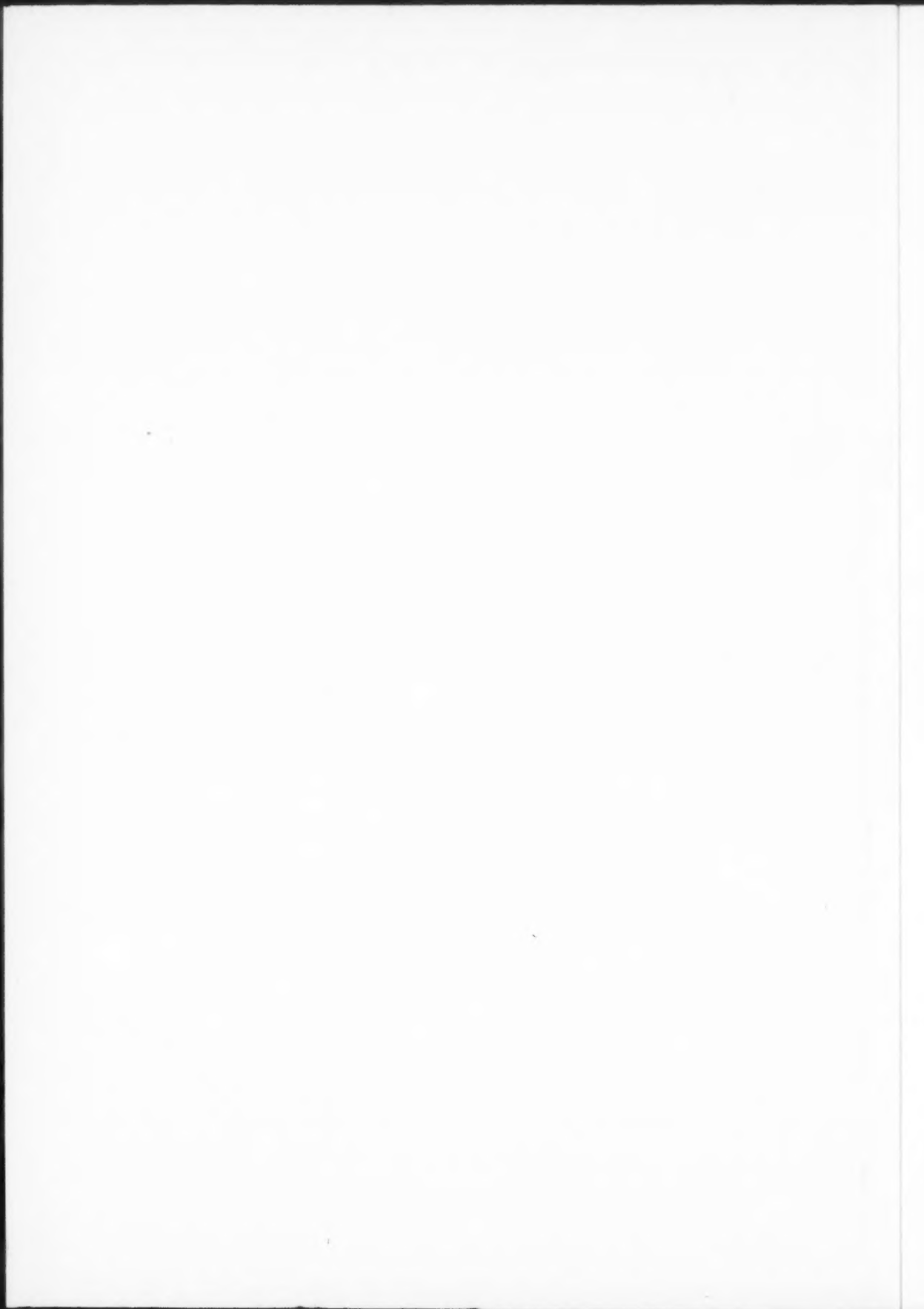
DRITTER BAND
HEFT 1

MIT 32 TEXTABBILDUNGEN
UND 2 TAFELN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1952



Dielektrisches Verhalten und Struktur der Kristalle*.

Von

W. KLEBER, Bonn.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 15. März 1951.)

Einleitung.

Die Theorie der Dielektrizitätskonstante (DK) zeigt, daß dieser Tensor eng mit der molaren Polarisierbarkeit zusammenhängt. Wir definieren die $DK(\epsilon)$ streng als tensorielle Größe, die den Vektor der dielektrischen Verschiebung mit dem der elektrischen Feldstärke verknüpft. Unter Verzicht auf die tensorielle Schreibweise (etwa in der Technik von RICCI) ist folgender Ausdruck gegeben:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha,$$

worin N die Zahl der Baueinheiten im Gitter /cm³ und α die „molare“ Polarisierbarkeit darstellt.

Diese wieder hängt anschaulich mit dem inneren Feld F zusammen nach der Beziehung

$$\bar{\mu} = \alpha F,$$

wenn $\bar{\mu}$ das mittlere Dipolmoment bedeutet. Für F erhalten wir

$$F = E + \gamma P$$

(E = elektrisches Feld, P = Polarisation, γ = Konstante, die für den isotropen Fall den Wert $\frac{4\pi}{3}$ annimmt).

Es ist aber

$$P = N \cdot \bar{\mu}$$

und

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E,$$

was ohne weiteres einzusehen ist.

Damit resultiert mit $\gamma = \frac{4\pi}{3}$ die obenstehende, wichtige Beziehung zwischen ϵ und α . Sind permanente Dipole mit dem Moment μ vorhanden, so lautet diese Beziehung exakter:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

V = Volumen der N Baueinheiten, k = BOLZMANN-Konstante, T = absolute Temperatur.

Die Polarisierbarkeit kann in einzelne Anteile aufgespalten werden: Die erste Komponente ist bedingt durch eine Verschiebung der Elektronen im Atom oder

* Herrn Prof. Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung seines 75. Lebensjahres zu-geweiht.

Ion. Diese Größe entspricht also der Atom- bzw. Ionenpolarisierbarkeit. Bei der zweiten Komponente handelt es sich um eine Verschiebung der verschiedenartig geladenen Ionen im heteropolaren Gitter gegeneinander. Schließlich müssen die permanenten Dipole zum Ausdruck gebracht werden. Damit ergibt sich die Polarisierbarkeit als Summe aus 3 Gliedern:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d$$

wobei α_e die Polarisierbarkeit darstellt, die durch Verschiebung der Elektronen in Atomen oder Ionen bedingt ist, α_i = Verschiebung der Ionen und α_d Polarisierung durch permanente Dipole.

Aus diesen Beziehungen sind folgende Zusammenhänge zwischen der *DK* und Struktur zu erwarten: 1. Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit der Gitterbausteine, 2. Zusammenhang mit der Anisotropie des Gitterbaues (Atom- bzw. Ionenabstände), 3. Vorhandensein von Dipolen im Kristallgitter.

A. Normales dielektrisches Verhalten.

Fall 3 sei zunächst außer Betracht gelassen. Für die Polarisierung bzw. Deformation der Gitteratome bzw. -ionen ist noch folgendes zu beachten: Zunächst werden durch ein äußeres elektrisches Feld die Pole induziert, benachbarte Dipole aber werden sich wechselseitig beeinflussen, so daß je nach ihrer Lage zueinander eine Verstärkung oder eine Abschwächung der Dipolmomente resultiert. Ionenabstände und relative Lage zum Feld werden in diesem Falle die Wechselwirkungen quantitativ bestimmen.

Damit ist in erster Linie eine Abhängigkeit von der relativen und absoluten Packungsdichte im Kristallgitter gegeben. Sowohl die Polarisierbarkeit selbst, als auch die Verschiebung von polaren Bauelementen, hängt entscheidend mit dem Bindungscharakter zusammen. So ist zu erwarten, daß bei Ionenkristallen bzw. bei intermediären heterohomöopolaren Strukturen wechselndes *DK*-Verhalten vorliegt.

Bei ausgesprochen unpolarer Bindung dürfte allgemein eine geringe *DK* anzunehmen sein. Beim Diamant wurde ein ϵ -Wert von 4,58 beobachtet. Überraschend ist die relativ hohe *DK* bei der Zinkblende mit 8,3. Diese Tatsache scheint ein neues Argument für den beträchtlichen heteropolaren Anteil im Bindungscharakter von ZnS zu sein.

Bemerkenswert ist, daß bei metallischen Strukturen [18] ungewöhnlich hohe *DK*-Werte experimentell festgestellt wurden.

ϵ -Werte über 81 wurden bei folgenden Kristallarten ermittelt: Bleiglanz, Graphit, Hämatit, Arsenopyrit, Bornit, Braunit, Kupferkies, Covellin, Enargit, Manganit, Molybdänglanz, Pyrolusit, Magnetkies, Smaltin.

Strukturen, die starke Polarisierungseffekte aufweisen, besitzen größere *DK*-Werte als solche mit wenig deformierten Ionen. Das zeigt z. B. AgCl mit $\epsilon = 11,2$ und AgBr mit $\epsilon = 12,17$ gegenüber etwa KCl (4,76) und KBr (4,78). Auffallend sind in diesem Zusammenhang auch die Werte für TiCl und TiBr mit 46,9 bzw. 53,8. Ti_2SO_4 besitzt einen ϵ -Wert von 25,5.

Wegen der stark deformierenden Wirkung des Bleis sind bei Bleiverbindungen allgemein hohe *DK* zu erwarten, so z. B. für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $\epsilon = 16,8$, für Pyromorphit 90,5 bzw. 26,0 (im Gegensatz z. B. zum Apatit mit 7,40 bzw. 9,50).

ERRERA [9] hat zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Packungsdichte und DK folgende Tabelle (Tabelle 1) zusammengestellt.

Für die Lithium- und Natriumsalze zeigt sich ein deutliches Maximum der DK bei Radienquotienten von etwa 0,41, der einer dichten Anionenpackung entspricht. Abweichungen von diesem Gang ergeben sich bei den Kalium- und Rubidiumhalogeniden. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei diesen Kristallarten ein Maximalwert für die DK beim Radienquotienten 1,0 und ein Minimum in der Nähe des Quotienten 0,73 zu beobachten ist.

Tabelle 1.

		F	Cl	Br	J
Li	ϵ	9,2	11,05	12,1	11,03
	$R_A:R_X$	0,59	0,43	0,40	0,35
Na	ϵ	4,9	5,77	5,99	6,60
	$R_A:R_X$	0,74	0,54	0,50	0,44
K	ϵ	6,05	4,76	4,78	4,94
	$R_A:R_X$	1,00	0,73	0,68	0,60
Rb	ϵ	5,91	5,20	4,70	4,81
	$R_A:R_X$	1,12	0,82	0,76	0,68

Es soll folgende Erklärung hierfür versucht werden: Beim Quotienten von etwa 1 sind Kationen und Anionen ungefähr gleich groß. Somit wird auch das Kation vergleichbare Polarisationsseigenschaften besitzen. Würden wir Kationen und Anionen als gleichwertige und gleich große Kugeln auffassen können, dann bilden diese beim NaCl-Typus ein einfaches kubisches Gitter in *nicht* dichtester Packung. Durch die Mitbeteiligung der Kationen bei der Polarisierbarkeit würde das Ansteigen der DK plausibel sein.

Beim Radienquotienten von 0,73 — es ist das die obere geometrische Grenze für die [6]-Koordination —, ist das Kation im Vergleich zum Anion noch klein, und die Anionen haben voneinander noch relativ große Abstände, so daß ihre Wechselwirkung verhältnismäßig gering bleibt.

Tabelle 2. (TiO_2).

Eine anschauliche Abhängigkeit von der Packungsdichte illustriert uns das Beispiel des Titan-Dioxyds in seinen 3 Modifikationen (Tabelle 2).

	Rutil	Brookit	Anatas
Dichte	4,21	4,11	3,87
ϵ (Mittelwert) .	114	78	48

Ein schönes Beispiel für wechselnde Packungsdichte liefern uns die Silikate. In folgender Tabelle (Tabelle 3) sind die DK -Werte für die verschiedenen Silikatgruppen zusammengestellt [28].

Die Gesetzmäßigkeit innerhalb der Silikate ist wenig ausgeprägt. Im großen und ganzen läßt sich feststellen, daß die Gruppensilikate allgemein niedrige DK -Werte aufweisen, während die Inselsilikate relativ hohe Werte annehmen können. Bei den Inselsilikaten fällt außerdem die große Schwankungsbreite auf. Bei Ketten- und Netzsilikaten schwanken die ϵ -Werte in einem mittleren Bereich, wobei die Netzsilikate nach etwas höheren Werten tendieren.

Die Werte der Gerüstsilikate scheinen im Mittel verhältnismäßig hoch zu liegen. Zusammenfassend läßt sich für die Silikate feststellen, daß ihre DK -Werte in großen Zügen den Packungsdichten folgen, allerdings sind, im ganzen gesehen, die Auswirkungen gering. Es ist fast selbstverständlich, daß Ketten- und Netzsilikate größere Anisotropien in der DK zeigen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Relationen zum Kristallbau. Auch da gilt im allgemeinen die Regel, daß die DK in den Richtungen ein Maxi-

Tabelle 3.

<i>Inselsilikate:</i>		Augit	6,72	Muskovit . . .	10,00
Willemitt	5,55	Aktinolith . .	6,82	Kaolinit . . .	11,18
Titanit	5,63	Hypersthen . .	6,85		
Topas	6,09	Tremolit . . .	7,03	<i>Gerüstsilikate:</i>	
Axinit	6,15	Diopsid	7,16	Celsian	5,74
Almandin	6,25	Hornblende . .	7,37	Bytownit . . .	5,78
Andradit	6,35	Diallag	7,41	Albit	6,02
Olivin	6,77	Bronzit	7,53	Orthoklas . . .	6,20
Staurolit	6,80	Enstatit	8,23	Oligoklas . . .	6,37
Disthen	7,18	Spodumen . . .	8,40	Analcim	6,44
Großular	7,64	Anthophyllit .	8,44	Datolith	6,50
Andalusit	8,82	Hedenbergit . .	8,99	Quarz	6,53
Zirkon	12,7	Sillimanit . . .	9,29	Andesin	6,57
		Aegirin	9,77	Leucit	6,78
<i>Gruppensilikate:</i>				Sodalith	6,81
Turmalin	5,17	<i>Netzsilikate:</i>		Anorthit	6,88
Beryll	5,73	Phlogopit . . .	7,0	Mikroclin . . .	6,92
Wollastonit . . .	6,17	Lepidolith . . .	7,36	Labrador	6,98
Pektolith	6,71	Pennin	8,50	Sanidin	7,22
Rhodonit	7,10	Chlorit	8,63	Chabasit	8,70
<i>Kettensilikate:</i>		Biotit	9,28		
Epidot	6,17	Talk	9,41		
Apophyllit . . .	6,70				

zum aufweist, in denen die Atome oder Ionen am dichtesten aneinander gereiht sind. Für diese Beziehung sollen im folgenden einige Beispiele gegeben werden. Es bedeute ε_{\parallel} die *DK* parallel zur wirteligen Hauptachse, ε_{\perp} die *DK* senkrecht zur Hauptachse. Für die isomorphe Reihe der rhomboedrischen Karbonate wurde gefunden:

	CaCO_3 (Calcit)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	MnCO_3	FeCO_3	ZnCO_3
$\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}$	0,89	0,87	0,86	0,87	0,99

Tatsächlich sind in (0001)-Ebenen die Sauerstoffionen dicht gepackt, während senkrecht dazu die Abstände größer sind (die ebenen CO_3 -Gruppen liegen senkrecht zur *c*-Achse!).

Eine Ausnahme macht übrigens MgCO_3 mit $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} = 1,17$. Es ist noch nicht klar, worin diese Diskrepanz begründet liegt. Bemerkenswert ist auch die Anisotropie der *DK* beim Aragonit. In diesem Gitter liegen die CO_3 -Gruppen parallel (001). Damit sind die höchsten *DK*-Werte in der *a*- und *c*-Achse anzunehmen. Da die Indentitätsperiode in *a* kürzer (4,94 Å) ist als in der *c*-Achse (7,94 Å), so dürfte $\varepsilon_a < \varepsilon_b$ gelten. Insgesamt ist die Rangordnung $\varepsilon_a > \varepsilon_b > \varepsilon_c$ zu erwarten. Die beobachteten Werte sind: $\varepsilon_a = 9,80$, $\varepsilon_b = 7,68$, $\varepsilon_c = 6,55$.

Beryll besitzt die Werte $\varepsilon_{\parallel} = 7,44$, $\varepsilon_{\perp} = 7,85$. Beryll mit seinen [6]-Ringen von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern weist eine ziemlich offene Struktur auf mit Kanälen parallel [001]. Darin liegt wohl begründet, daß $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$. Im übrigen sind die Unterschiede gering, da ja auch die strukturelle Anisotropie nicht ausgesprochen ist.

Ähnlich wie beim Beryll liegen die Verhältnisse bei Turmalin, in dessen Gitter ebenfalls [6]-Ringe von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder parallel (0001) vorliegen. Für Turmalin ist $\varepsilon_{\parallel} = 6,54$, $\varepsilon_{\perp} = 7,13$. Auch beim Quarz sind erwartungsgemäß die Unterschiede der *DK* in den verschiedenen kristallographischen Richtungen gering: $\varepsilon_{\parallel} = 5,06$, $\varepsilon_{\perp} = 4,69$. Daß $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$, mag in der schraubenachsenförmigen Aufreihung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in der *c*-Richtung begründet sein. Beim Korund ist mehrfach

$\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ beobachtet worden. Unter anderem wurden für einen Rubin aus Siam die Werte $\varepsilon_{\parallel} = 11,28$, $\varepsilon_{\perp} = 13,26$ gefunden. Die Sauerstoffatome bilden im Korundgitter eine hexagonale Kugelpackung in Ebenen parallel (0001). Im Zirkongitter sind die Sauerstoffionen in Ketten parallel a aufgereiht. Entsprechend findet man für Zirkon $\varepsilon_{\parallel} = 12,6$, $\varepsilon_{\perp} = 12,8$. Allerdings ist auch hier die Anisotropie gering, eine Tatsache, die wegen des Inselcharakters der Zirkonstruktur nicht überrascht.

Die rhombischen Sulfate vom Baryttypus (Coelestin SrSO_4 , Baryt BaSO_4 , Anglesit PbSO_4) zeigen in der b -Richtung eine wesentlich höhere DK als in den anderen kristallographischen Achsenrichtungen (vergl. Tabelle 4).

Auffallend ist zunächst wieder die beträchtlich hohe DK bei der Bleiverbindung. Das Maximum parallel b dürfte mit den Sauerstoffketten parallel [010] des Baryttypus in Zusammenhang stehen.

Tabelle 4.

Mineralart	ε_a	ε_b	ε_c
SrSO_4 . . .	7,7	18,5	8,3
BaSO_4 . . .	7,65	12,6	7,7
PbSO_4 . . .	27,5	54,6	27,3

B. Seignetteelektrizität.

Bei den seignetteelektrischen Kristallen existiert ein Temperaturgebiet (CURIE-Gebiet) spontaner Polarisation. Die DK solcher Kristalle strebt bei Annäherung an die CURIE-Temperatur hyperbolisch extrem hohem Werte zu. Bei Seignettesalz selbst liegt das CURIE-Gebiet zwischen -18°C und $+24^\circ\text{C}$ mit der a -Achse als seignetteelektrische Richtung (ε_b und ε_c verhalten sich normal!). Der Temperaturverlauf von ε_a ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Strukturell muß angenommen werden, daß in den seignetteelektrischen Richtungen permanente Dipole mit intensiven Momenten vorliegen. Relativ einfach zu übersehen sind die Verhältnisse beim BaTiO_3 , dessen CURIE-Punkt bei $+120^\circ\text{C}$ liegt. Oberhalb dieser Temperatur kristallisiert BaTiO_3 kubisch mit Perowskitstruktur. Diese ist aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder aufgebaut, die durch gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind.

Ba ist in [12]-Koordination von Sauerstoffionen umgeben. Wesentlich für das Auftreten Seignetteelektrizität beim BaTiO_3 sind offenbar kristallchemische Gesichtspunkte. Für die Ionenradien der idealen Perowskitstruktur ABO_3 gilt geometrisch der Zusammenhang:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \text{ mit } t = 1.$$

V. M. GOLDSCHMIDT hat gezeigt, daß der Toleranzfaktor t in praktischen Fällen noch Werte zwischen 0,8 und 1,0 annehmen kann. Das Ba-Ion ist für diesen Gittertyp bereits etwas zu groß. Für BaTiO_3 ist $t = 1,02$. Damit ist eine gewisse Auflockerung des Gitters verknüpft, so das auch die $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder größer werden als bei den übrigen Strukturen des Perowskittypus. Eine Verschiebung der Ti-Ionen innerhalb der Sauerstoff-Oktaeder würde eine Polarisation dieser Baugruppen bedingen. Nach RUSHMAN und STRIVENS [29] sind für das Ti 6 Potentialminima vorhanden, die vom Zentrum der Oktaeder in den Richtungen [100] verschoben sind.

Es zeigt sich jedoch, daß die Polarisation, die sich aus einer Verschiebung des Ti-Ions ergibt, im Vergleich zur Erfahrung viel zu gering ist. Der Hauptanteil der Polarisation dürfte auch hier wieder auf die Sauerstoffionen zurückgeführt

werden können. Allgemein zeigen die Titan-Sauerstoffverbindungen hohe DK -Werte. So ist z. B. für Rutil $\epsilon_{\parallel} = 173$, $\epsilon_{\perp} = 89$. Bemerkenswert ist in diesem Falle die ausgesprochene Anisotropie der DK . Diese dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder in Richtung der c -Achse durch gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Parallel mit der DK findet man bei Rutil auch außergewöhnlich hohe Brechungsindices.

Zur Erklärung des CURIE-Punktes beim BaTiO_3 muß man annehmen, daß oberhalb $+120^\circ\text{C}$ wegen der thermischen Bewegung die Ti-Ionen ständig ihren Platz ändern. Sinkt die Temperatur unter den CURIE-Punkt, dann besetzt jedes der Ti-Ionen nur eine der 6 Potentialmulden. Mit der Polarisierung ist selbstverständlich eine Deformation des $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeders verknüpft, wodurch eine Symmetrierniedrigung resultiert. Es liegt ein Übergang von der Klasse $\text{O}_h/\text{Pm}3\text{m}$ nach der Klasse $\text{C}_{4v}/\text{P}4\text{mm}$.

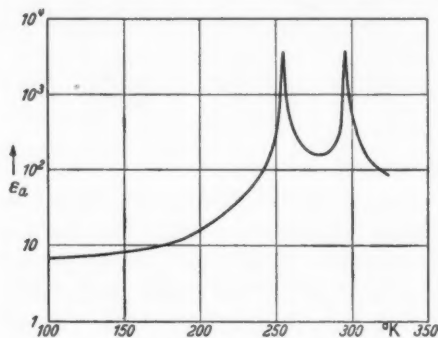


Abb. 1. [3]

Die Auswanderung der Ti-Ionen trägt nach röntgenographischen Bestimmungen von DANIELSON und RUNDLE [8] maximal bis $0,1 \text{ \AA}$ bei Zimmertemperatur.

Wenn die Annahme richtig ist, daß die Seignettelektrizität beim BaTiO_3 wesentlich durch die Größe des Ba-Ions bedingt ist, dann wäre bei isomorpher

Substitution des Bariums eine entsprechende Änderung des seignetteelektrischen Verhaltens zu erwarten.

JACKSON und REDDISH [17] haben die Abhängigkeit der CURIE-Temperatur von $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ -Mischkristallen vom Mischungsverhältnis untersucht. Entsprechend den Unterschieden in den Ionengrößen ($\text{Ba}^{2+} = 1,43$, $\text{Sr}^{2+} = 1,27$) nimmt die CURIE-Temperatur mit steigendem Sr-Gehalt ab. Bei 80% SrTiO_3 ist der CURIE-Punkt auf fast -200°C abgesunken.

Beim BaTiO_3 treten noch weitere bemerkenswerte Erscheinungen auf. Ein Kurvenverlauf der DK als Funktion der Temperatur zeigt 2 markante Spitzen, und zwar bei $+5^\circ\text{C}$ und bei -70°C . Dabei ändert sich die spontane Polarisierung sprunghaft, ohne jedoch zu verschwinden. Diese Diskontinuitäten können mit der Annahme erklärt werden, daß die exzentrische Verschiebung der Ti-Ionen unterhalb $+5^\circ\text{C}$ nicht mehr in der $[100]$ -, sondern in der $[110]$ -Richtung erfolgt. Bei -70°C schließlich würde die Verschiebungsrichtung $[111]$ sein.

Beim Seignettesalz selbst und beim KH_2PO_4 dürfte die Möglichkeit der spontanen Polarisierung an das Vorhandensein von Wasserstoffbindungen geknüpft sein. Nach Vorstellungen von HUGGINS [15] zeigt die Potentialkurve einer O-H-O-Brücke 2 Minima, wobei in der Mitte zwischen beiden O-Kernen ein Potentialberg liegt. Das Proton hat also die Wahl, 2 Positionen zwischen den beiden Sauerstoffatomen zu besetzen. Auf diese Weise entsteht eine unsymmetrische O-H...O-Bindung, der ein Dipolmoment zugeschrieben werden kann. Der H-Kern hat die Möglichkeit, aus einer in die andere Potentialmulde

zu springen, wobei dann jeweils die beiden Sauerstoffatome ihre Rollen vertauschen und das Dipolmoment sein Vorzeichen ändert.

Die Besetzung der Potentialmulden durch einen H-Kern müßte in charakteristischer Weise von der thermischen Energie abhängen. Bei tiefer Temperatur sind die O-H...O-Brücken spontan polarisiert, aber die Vorzeichen der Dipolmomente wechseln statistisch im ganzen Kristallgitter. Infolge der geringen thermischen Energie, vermögen die Protonen den Potentialwall nicht zu überspringen, bleiben also in ihren zufälligen Lagen fest sitzen, d. h. aber, die Dipole können sich nicht nach dem äußeren Feld einstellen, sie sind „eingefroren“. Mit steigender Temperatur wächst die thermische Energie der Protonen. Sie können nun den Potentialberg der O-H...O-Brücken überspringen, so daß eine Umlagerung des H-Kerns im äußeren elektrischen Feld möglich wird: der untere CURIE-Punkt ist erreicht. Wird die thermische Energie noch wesentlich größer, dann wird der Fall eintreten, wo die Protonen so rasch zwischen den beiden Mulden hin und her wechseln, daß praktisch keine Vorzugslage für die H-Kerne auf der O-H-O-Brücke vorhanden ist. Es kann dann keine Polarisation mehr auftreten, wie es bei Erreichen des oberen CURIE-Punktes der Fall ist.

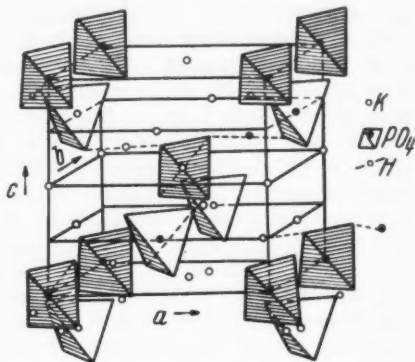


Abb. 2. [13]

Die Dipolbildung durch asymmetrische Hydrogenbindung wurde von SLATER

[32] in folgender Weise zur Deutung der Vorgänge beim KH_2PO_4 zugrunde gelegt. Im KH_2PO_4 -Gitter, das mit dem Zirkongitter homöotyp ist, sind $[\text{PO}_4]$ -Inseln vorhanden (vergl. Abb. 2).

Die Ecken (O-Ionen) benachbarte Tetraeder sind jeweils durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die H-Kerne liegen nun entsprechend den oben entwickelten Vorstellungen stets näher an einem Tetraeder als an den anderen, und zwar werden im Durchschnitt sich immer 2 Protonen dichter an einem $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder befinden, so daß jeweils $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ -Gruppen gebildet werden. Demgegenüber dürften Gruppen mit 1 oder 3 Protonen wesentlich unwahrscheinlicher sein.

Wie leicht einzusehen, existieren damit 2 Möglichkeiten von Dipollagen: Orientierung der Tetraederdipole in Richtung der c-Achse und Orientierung senkrecht zur c-Achse. Es ist von vornherein anzunehmen, daß den beiden Orientierungen eine verschiedene Energie zukommt, so daß die eine eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt als die andere. Auf Grund des dielektrischen Verhaltens kann geschlossen werden, daß die Orientierung in Richtung der c-Achse (wobei positive und negative Richtung eingeschlossen ist) die wahrscheinlichere ist. In einem bestimmten Gitterbereich dürfte dann immer die Polarisation einheitlich entweder nach der positiven oder nach der negativen c-Achse gerichtet sein.

Beim Seignettesalz sind ebenfalls O-H-O-Brücken vorhanden, die unter 25° gegen die a-Achse (seignetteelektrische Achse) geneigt sind. Hier ist der Effekt interessant, der dadurch erzielt wird, daß man den Wasserstoff der Hydroxyl-

gruppe durch Deuterium und das Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzt. Dabei verschiebt sich der untere CURIE-Punkt von -18°C zu -22°C und der obere CURIE-Punkt von $+24^{\circ}\text{C}$ zu $+35^{\circ}\text{C}$. Außerdem nehmen spontane Polarisierung und Koerzitivfeldstärke stark zu.

Literatur.

- [1] ARX, A. v.: *Helv. physica Acta* Bd. 22 (1949) Bd. 23 (1950) S. 403; Bd. (1950) S. 51. — [2] BADER, E.: *Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A* (1940) S. 96. — [3] BAUMGARTNER, H., F. JONA u. W. KÄNZIG: *Erg. exakt. Naturwiss.* Bd. 23 (1950) S. 235. — [4] BEEVERS, C. A., and W. HUGHES: *Proc. Roy. Soc. [London]* Bd. 177 (1941) S. 251. — [5] BUSCH, G., H. FLURY u. W. MERZ: *Helv. physica Acta* Bd. 21 (1948) S. 212. — [6] CADY, W. G.: *Piezoelectricity*. New York u. London 1946. — [7] CHERRY, W. L., and R. ADLER: *Physic. Rev.* Bd. 72 (1947) S. 951. — [8] DANIELSON, G. C., and R. E. RUNDLE: *Physic. Rev.* Bd. 75 (1949) S. 1630. — [9] ERRERA, J.: *Z. Elektrochem.* Bd. 36 (1930) S. 818. — [10] ERRERA, J., u. H. BRASSEUR: *Physik. Z.* Bd. 34 (1933) S. 368. — [11] EUCKEN, A., u. A. BÜCHNER: *Z. physik. Chem. Abt. B* Bd. 27 (1935) S. 321. — [12] FORSBERGH, P. W.: *Bull. Amer. Physic. Soc.* Bd. 24 (1949) S. 27. — [13] HAUSSER, K.: *Z. angew. Physik* Bd. 1 (1949) S. 289. — [14] HOLDEN, A. N., and W. P. MASON: *Physic. Rev.* Bd. 57 (1940) S. 54. — [15] HUGGINS, M. L.: *J. physic. Chem.* Bd. 40 (1936) S. 723. — [16] HULM, J. K.: *Nature [London]* 160 (1947) S. 127. — [17] JACKSON, W., and W. REDDISH: *Nature [London]* Bd. 156 (1948) S. 717. — [18] KLEBER, W.: *Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr.* Bd. 26 (1947) S. 70. — [19] KLEBER, W.: *Angewandte Gitterphysik*. Berlin 1949. — [20] MASON, W. P.: *Physic. Rev.* Bd. 72 (1947) S. 854. — [21] MASON, W. P.: *Physic. Rev.* Bd. 74 (1948) S. 1134. — [22] MATTHIAS, B., W. MERZ u. P. SCHERRER: *Helv. physica Acta* Bd. 20 (1947) S. 273. — [23] MORSE, P. M.: *Physic. Rev.* Bd. 34 (1929) S. 57. — [24] NARAY-SZABO, S.: *Naturwiss. [London]* Bd. 31 (1943) S. 202. — [25] RICE, O. K.: *Electronic structure and chemical binding*. New York u. London 1940. — [26] ROBERTS, S.: *Physic. Rev.* Bd. 71 (1947) S. 890. — [27] ROSSEL, J.: *Helv. physica. Acta* Bd. 20 (1947) S. 105. — [28] ROSENHOLTZ, J. L., and D. T. SMITH: *Amer. Mineralogist* Bd. 21 (1936) S. 115. — [29] RUSHMAN, D. F., and M. A. STRIVENS: *Trans. Faraday Soc.* Bd. 42. A (1946) S. 231. — [30] SANTEN, J. H., u. W. OPECHOWSKI: *Physica* Bd. 14 (1948) S. 545. — [31] SHOCKLEY, W.: *Physic. Rev.* Bd. 73 (1948) S. 1273. — [32] SLATER, J. C.: *J. Chem. Phys.* Bd. 9 (1941) S. 16. — [33] UBBELOHDE, A. R., and I. WOODWARD: *Proc. Roy. Soc. [London]* Bd. 185 (1946) S. 448. — [34] WEST, J.: *Z. Kristallogr.* Bd. 74 (1930) S. 306. — [35] WOOSTER, W. A.: *A text-book on crystal physics*. Cambridge 1938. — [36] ZWICKER, B., u. P. SCHERRER: *Helv. physica. Acta* Bd. 17 (1944) S. 346.

Prof. Dr. W. KLEBER, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität
Bonn, Poppelsdorfer Schloß.

Über Miktititbildung*.

Von

EMIL LEHMANN, Gießen.

Mit 11 Textabbildungen.

(Eingegangen am 1. März 1951.)

Inhaltsübersicht.

Ausgangspunkt der Untersuchung bildet die Frage, ob die für einen Teil der Schalsteine angenommene differentielle Injektion, d. h. die Infiltration magmatischer Anteile in rein sedimentäre oder partiell sedimentäre Bestände, an tektonische Durchbewegung dieser letzteren gebunden ist. Gegenstand der Untersuchung ist eine Serie von Keratophyrtuffen aus dem nördlichen Sauerland, die die Erscheinungen einer differentiellen Injizierung mit weilbürgitischem Material aufweist, ohne tektonisch beansprucht zu sein. Geschlossene Weilbürgitkörper sind ihr eingeschaltet.

Neben den textuellen Eigentümlichkeiten spielen chemische Wirkungen mannigfacher Art eine Rolle. Sie setzen das Vorhandensein einer dampfförmigen bzw. flüssigen Lösungsphase voraus, die sichtlich mit dem magmatischen Element verknüpft ist und auf die Tuffkomponenten in der verschiedensten Art eingewirkt hat. Dem in den Tuffen reichlich vorhandenen Karbonat wird hierbei eine wesentliche Anteilnahme zugeschrieben. Mobilisation des gegebenen Altbestandes, Sammelkristallisation im Karbonatbereich, Stoffwanderungen zwischen Tuff und magmatischer Lösung, Entstehung eigenartiger Strukturausbildungen im Mischbereich und im durchtränkenden Schmelzanteil, kräftige Korrosion der großen Keratophyrfeldspate im Tuff, metasomatische Veränderungen verschiedenster Art und postmagmatische Stoffzufuhr (Bildung körnigen Albits) sind typische Merkmale dieses sekundären, epigenetischen Einflusses.

Erste Voraussetzung für das Zustandekommen des über den gesamten hydrothermalen Temperaturbereich verteilten Erscheinungskomplexes ist ein ungewöhnlicher Reichtum an leichtflüchtigen Stoffen. Zu den Gas-, Dampf- und Lösungsphasen magmatischen Ursprungs und verschiedener Entwicklungsstadien des Magmas kommt im vorliegenden Fall die CO_2 -Phase aus dem Aufnahmebereich. Die im Endzustand nebeneinander uns entgegentretenden Einzelphänomene entsprechen einer Folge von Vorgängen, die als solche kausal nicht direkt zusammenhängen können, vielmehr zeitlich weit auseinander liegen und unter sehr verschiedenen Zustandsbedingungen nicht nur hinsichtlich Temperatur und Druck zustande gekommen sind, sondern auch hinsichtlich der Phasenzusammensetzung wesentlicher Änderung unterlagen. Da wir diese letztere nicht kennen und erst über spärliche experimentelle Grundlagen bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse schwerflüchtiger Stoffe in Gas- und Dampfphasen verfügen, können wir lediglich die Tatsache als solche feststellen, eine Deutung im einzelnen jedoch nicht geben.

* Herrn Professor Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung des 75. Lebensjahres gewidmet.

Die Injizierungsfähigkeit hängt von der Beschaffenheit des reinsedimentären oder partialsedimentären Gesteins nicht weniger ab als vom Mobilitätsgrad des Magmas. Wir dürfen nicht von den Vorstellungen „normaler“ Magmen ausgehen, sondern nur von den Wirkungen im Aufnahme-raum, um die Natur injektionsfähiger natürlicher Schmelzen kennenzulernen.

Einleitung.

Es ist zum großen Teil in der historischen Entwicklung begründet, daß der Migmatitbegriff mit granitischen Mineralassoziationen verkoppelt ist. Prinzipiell zwingt nichts zu solcher Einschränkung hinsichtlich des Chemismus. Selbst im Extremfall rein metamorpher Deutung der Granite nicht, denn unter den Sedimenten synklinaler Räume sind solche zur Genüge vertreten, die einen anderen als granitischen bis granodioritischen Durchschnittschemismus aufweisen. Allerdings verliert bei diesem extremen Standpunkt der Migmatitbegriff großenteils überhaupt seinen Inhalt und die Trennung nach Magmatit und Migmatit müßte streng genommen durch eine Dreigliederung in Magmatit, Migmatit und Granit ersetzt werden.

Nach Lage der Dinge erscheint es andererseits nicht ratsam, völlig granitfremde Mischprodukte aus einem magmatischen und sedimentären bzw. palingenen Anteil als Migmatit zu bezeichnen. Ich habe daher die Bezeichnung „*Migmatit*“ vorgeschlagen für jene Schalsteine, die aus der Injizierung von Kalken oder Tuffen durch das weilburgitische Magma hervorgegangen sind [5].

Von einigen Petrographen ist diese Auffassung allerdings bestritten bzw. die Erscheinung anders zu deuten versucht worden. Von der einen Seite wurden die von mir als injiziert oder infiltriert bezeichneten Weilburgite als durch Stress verformte und der Gleitbrettzone angepaßte Weilburgitfragmente oder auch als plastisch gewordene, aus dem ursprünglichen Verband abgequetschte und in die Gleitrichtung eingeplättete Weilburgitgrundmasse gedeutet. Solche epizonal dynamometamorphe Deutung der Schlieren setzt eine beachtliche Bewegungsintensität und, im Hinblick auf die Verbreitung des Schalsteins, eine regionale Geltung voraus. Damit scheint mir schwer zu vereinbaren, daß in vielen geologischen Profilen des Gebiets Gesteine mit echtem Schalsteinhabitus unmittelbar verknüpft sind mit völlig unbeanspruchten Tuffen oder Kalken. Allenthalben sind ferner dem Schalsteinkomplex Weilburgitkörper verschiedensten Umfangs eingelagert, die nicht die geringsten mechanischen Einwirkungen in Mineralbestand und Textur offenbaren. Außerdem, jene Weilburgitschlieren bleiben ja gar nicht auf den Schalstein beschränkt. Ein gut Teil der 1940 beschriebenen und abgebildeten Erscheinungen dieser Art bezieht sich auf Kalk-, Tuff- und Schiefersubstanz inmitten gänzlich unbeanspruchter Weilburgitkörper. Trotzdem beobachten wir in diesen „Einschlüssen“ die gleichen Erscheinungen — Weilburgitschlieren, Lösungseffekte, metasomatische Verdrängungen und Rekristallisationen — wie im Schalstein.

Von anderer Seite lautete die Entgegnung etwa so: „Daß eine niedrigtemperierte, wenn auch noch so wasserreiche Schmelze imstande gewesen sein sollte, in einen Sedimentkomplex derartig zu injizieren oder zu infiltrieren, das glaube ich einfach nicht.“

Unter alleiniger Heranziehung des Schalsteins ist es nicht ganz leicht, im ersten Fall die rein tektonische Deutung zu entkräften, im zweiten Fall die vorgefaßte bzw. auf unzureichender Beobachtung fußende Meinung zu beeinflussen. Ersteres ist nur von einem Gestein zu erhoffen, das von tektonischen Einflüssen nicht oder nicht nennenswert berührt wurde. Letzteres erfordert ein Gestein, in dem die Ausbildung der schlierenförmigen Gebilde die normaler, d. h. durch Autometamorphose oder Tektonik nicht umgeprägter Magmatite ist, und in dem gewisse Wirkungen auf den Primärbestand unzweifelhaft eine flüssige Phase hoher Temperatur voraussetzen. Ihrer Form nach müßte die Injizierung selbstverständlich der beim Schalstein analog, d. h. durch die gleiche differentielle Verteilung im Gestein gekennzeichnet sein.

Einem diese Voraussetzungen erfüllenden Gesteinskomplex, dessen Kenntnis ich Dr. W. HENKE verdanke und dessen Lage außerhalb der typischen Schalsteinbezirke an Lahn und Dill seine prinzipielle Bedeutung für das Schalsteinproblem nicht herabsetzt, gelten die nachstehenden Ausführungen.

I. Die Tuffserie.

Nach dem Ergebnis einer Reihe von Kernbohrungen, die bei Meschede, im Gebiet der oberen Henne beim Umbau der dortigen Talsperre niedergebracht wurden, ist den spätobermitteldevonischen (obere Stringocephalenstufe) auf Sparganophyllum-Kalk und Wallener Schiefer folgenden kalkigen Flinzschiefern ein Tuffhorizont eingeschaltet. Zwischenlagerungen von Flinzschiefer, lokal auch reinem Flinzkalk (in der Regel sehr dunkel gefärbt) sowie unterschiedliche Größe der Tuffkomponenten bedingen eine gewisse Gliederung — HENKE unterscheidet drei Teilhorizonte — sowie eine variable Mächtigkeit sowohl im einzelnen wie im ganzen. In den meisten Bohrprofilen finden die Tuffe mit dem Auftreten reiner Eruptivgesteine ihren Abschluß nach dem Liegenden. Da die Eruptivgesteinsinlagerung von Bohrung zu Bohrung variable Mächtigkeit aufweist (maximal bis etwa 30 m), in einzelnen Bohrungen überhaupt fehlt, in anderen wiederum durch eine Tuffzwischenlage von mehreren Metern unterbrochen erscheint, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob wir es mit einer zusammenhängenden deckenartigen Ausbreitung oder mit einzelnen Eruptivgesteinslinsen zu tun haben. Für die hier zu behandelnde Frage spielt das auch keine Rolle. In erster Linie beanspruchen die Tuffe unser Interesse.

Die texturale Variation der Tuffe findet keine Wiederholung im petrographischen Charakter. Allenfalls könnte man nach dem Kohäsionsverhalten der Gesteine zwei Ausbildungsformen unterscheiden, beide nicht oder nur wenig geschichtet, überwiegend auch nur schwach geschiefert. Aber im ersten Ausbildungstypus geht beides so weit, daß das Gestein bis zu einem solchen Grade kompakt, massig erscheint, daß makroskopisch geradezu der Eindruck eines normalen Keratophyrs entsteht. Er wird noch verstärkt durch die zahlreichen, bis zu 5 mm in ihrer Längserstreckung erreichenden elfenbeinfarbenen Feldspate in relativ hellgrauer, wie eine Grundmasse wirkender Umgebung. Genauer betrachtet tritt indessen doch eine gewisse Ungleichmäßigkeit zutage hinsichtlich Menge und Verteilung des Feldspats in den Proben aus nur wenig differierender Teufe, mehr noch in Proben benachbarter Bohrungen, und gelegentlich stößt man zudem doch auf ein ganz offensichtlich fremdes Gesteinsfragment.

Der zweite Ausbildungstypus verrät den Tuffcharakter ohne weiteres, allerdings infolge sehr stark variierenden Feinheitsgrades nicht überall im gleichen Maße. Zumal die feinkörnigen Varietäten sind in der Regel von recht dunkler Farbe und zugleich gekennzeichnet durch stärkere Teilbarkeit, von der sich manchmal schwer sagen läßt, inwieweit es sich um Schichtung oder Schieferung handelt (in der Regel ist es wohl Schieferung). In ihnen kommen die Feldspate makroskopisch sehr unterschiedlich zur Geltung, teilweise scheinen sie fast ganz zu verschwinden, anderwärts wiederum sich anzureichern. Indessen sind solche Unterschiede mehr durch die jeweiligen Größenverhältnisse als durch die zahlenmäßige Beteiligung bedingt. Bei grober Textur kann die dunkle Zwischenmasse stark zurücktreten gegenüber den in verschiedenem Grade heller erscheinenden Gesteinskomponenten und den hier meist stärker tafligen Formen der Feldspate. Mit zunehmendem Feinheitsgrad verlieren sich mehr und mehr die Farbnuancen jener Komponenten und es sind im Grunde nur noch die hellen Feldspate, die, mehr oder weniger zufällig, von der schieferähnlichen „Grundmasse“ sich abhebend, eine Korngröße vortäuschen, die der wirklichen nur unvollkommen und einseitig gerecht wird.

Diesen makroskopischen Unterschieden innerhalb des Tuffkomplexes steht die Einheitlichkeit der mikroskopischen Ausbildung gegenüber. Sie rechtfertigt es, wenn wir bei unserer petrographischen Betrachtung von der geologisch zweckmäßigen Gliederung absehen und die Tuffserie als eine Einheit den eingeschalteten Eruptivgesteinen als der anderen Einheit gegenüberstellen. Indessen erhält im vorliegenden Fall auch diese Abgrenzung eine ziemlich relative Bedeutung, sowohl im liegenden wie im hangenden Bereich greifen beide Einheiten gewissermaßen ineinander. In seinen liegenden Partien erleidet das Eruptivgestein sehr oft eine starke Karbonatzufuhr, die sich jedoch auffallenderweise nirgends in einer eigentlichen Mandelbildung auswirkt. Im Hangenden büßt es bei im allgemeinen karbonatfreier Beschaffenheit seine räumliche Geschlossenheit dadurch ein, daß es in den Tuff hineinwandert und dessen Miktitcharakter bedingt. Diese „differentielle Injizierung“ erstreckt sich auf die Tuffe des einen wie des anderen obengenannten Ausbildungstyps. Sie tritt makroskopisch nicht überall in Erscheinung. Andererseits aber wäre es ein Irrtum, in gefleckten Tuffpartien die helleren Flecken schlechthin als Injektionsschlieren anzusprechen. Sie sind weit stärker durch die örtliche Karbonatkonzentration bestimmt als durch den Gegensatz zwischen Tuff und Eruptivschlieren.

Zumal bei vorherrschend feinkörniger Ausbildung der Tuffe läßt sich nicht in jedem Fall sagen, ob dieser oder jener Bestandteil sedimentärer oder magmatischer Herkunft ist. Wenn einzelne Proben noch in größerer Zahl kalkige Fossilrelikte enthalten, dann werden wir mit gutem Grund für *alle* Karbonatkörner einen sedimentären Ursprung annehmen. Aber es läßt sich unmöglich entscheiden, inwieweit etwa beim Feldspat die kleinen Kristalle und Fragmente genetisch übereinstimmen mit den großen Kristallen und Kristallbruchstücken, in denen wir füglich magmatische Auswurfprodukte sehen. Wenn wir also zwischen sedimentärem und magmatischem Anteil unterscheiden, so kann dies nur eine ganz summarische Geltung beanspruchen. Ist einheitlich feinkörnige Ausbildung mit grobkörniger oder gar porphyrischer vergesellschaftet, dann ist man begreiflicherweise leicht geneigt, die erstere als rein sedimentäre Bildung anzusprechen, ob-

gleich sie in Wirklichkeit vielleicht nur ein partialsedimentäres oder quasisedimentäres Element ist. Schon ein häufiger lokaler Wechsel beider Ausbildungsformen mahnt hierin zur Vorsicht. Gleiches gilt in Fällen, wo, wie etwa in den Ablagerungen des oberen Mitteldevons und des unteren Oberdevons im Dillgebiet, eine ungewöhnliche Häufigkeit des Fazieswechsels angenommen wird [4]. Im Lahngebiet erweist sich der jeweilige petrographische Tuffcharakter vom Gestein der nächsten Umgebung stark abhängig. Unter solchen Umständen bilden Untersuchungen über Charakter und Verbreitung der Tuffe gerade im Dillgebiet eine notwendige Voraussetzung für die Klärung der faziellen Verhältnisse.

Wir berühren damit zugleich eine bei Tuffen vielleicht des öfteren akut werdende Frage. Nach dem Vorschlag von MÜGGE müßten wir streng genommen von Tuffiten sprechen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß es sich bei dem pyrogenen oder magmatischen Anteil eindeutig um vulkanische Auswurfprodukte handelt, die mit einem aus Abtragung und Sedimentation hervorgegangenen Anteil vermischt sind. Dieses „klastische“ Material kann jedoch gleichfalls von älteren Magmatiten stammen, also magmatischer Herkunft sein. Solange dieses letztere sich mineralogisch von dem Auswurfmaterial unterscheidet, ist die Sache klar. Sie wird schwierig, wenn ein solcher Unterschied nicht besteht, ein Fall, der im Lahn- und Dillgebiet und ebenso im Sauerland nicht ausgeschlossen ist. Hier kann ausgeworfenes und abgetragenes Keratophyrmaterial und jüngerer ausgeworfenes Weilburgitmaterial mit sedimentärem Abtragungsschutt vermischt sein. Zumal bei feinkörniger Ausbildung oder in dem wie eine Grundmasse wirkenden Feinbestand lassen sich die Anteile dann kaum voneinander trennen. Man kann bestenfalls aus assoziierten grob gefügten Gesteinen auf den Charakter der feinkörnigen Rückschlüsse machen.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der Tuffe müssen wir also, der anschließenden Begründung vorausgreifend, *zwei Arten von magmatischen Anteilen* im jetzigen Gestein auseinanderhalten: die *ursprüngliche magmatische Primärkomponente* des Tuffs und die später *eingewanderte (epigenetische) magmatische Sekundärkomponente*. Das wäre ein Leichtes im Fall einer mineralogisch sich auswirkenden Verschiedenheit der beiden beteiligten Magmen, es wird erschwert im Fall ihrer Verwandtschaft oder gar Identität. Vorerst ist also im folgenden nur jene Primärkomponente zu verstehen, wenn kurz von magmatischer Komponente oder magmatischem Anteil die Rede ist.

Als Feinbestand herrscht in dem hier behandelten Material ein sehr feinkörniges (Korngröße unter 0,1 mm) Mineralgemenge, in dem außer einem Karbonat nur noch weit spärlichere Erzkörnchen, unter ihnen vereinzelt etwas Eisenglanz, ferner Muscovitschüppchen, gelegentliche Quarzkörnchen sowie winzige Feldspatleistchen sich optisch identifizieren lassen. Karbonatkörnchen und Erzpartikelchen sind oft zu kleinen Klümpchen mit annähernd kreisförmigem Querschnitt zusammengeballt. Diese ohne Schwierigkeit identifizierbaren Bestandteile sind durchwoben mit einer teils sehr schwach anisotropen, teils völlig isotrop wirkenden farblosen Substanz. Soweit ersteres der Fall ist und ein feinstfaseriges Gefüge hinzukommt, darf man wohl chloritische Natur annehmen. Bei völliger Isotropie jedoch — und solche überwiegt sichtlich — läßt sich vorerst keine plausible Deutung geben. Besonderer Erwähnung bedarf die starke Beteiligung einer äußerst fein gekörneltten bis globulitischen (mittlerer Durchmesser um

1—2 μ), im durchfallenden Licht bräunlich wirkenden Substanz X, die Globulite vielfach zu stäbchen-, auch scheibchenförmigen Gebilden aggregiert, an manchen Stellen in der Anordnung an Pseudomorphosierung eines Minerals von linearem Habitus erinnernd. Man denkt unwillkürlich an die ähnlichen Bildungen in vielen Schalsteinen. Dort wird allerdings die Deutung als Titanit oder Leukoxen durch den Nachweis entsprechender gröberer und optisch noch bestimmbarer Gebilde gestützt, während hier die gleiche Deutung eine reine Abstraktion bleiben müßte.

Was sich diesem Befund durch Verwendung von Immersionsoptik (Ölimmersion 1/12 a) noch hinzufügen läßt, ist verhältnismäßig wenig. Muscovitpartikel, Quarzkörnchen und auch Chloritfetzen treten in etwas größerer Zahl in Erscheinung. Weit mehr noch trifft das für die Substanz X zu, deren Körnchen bei etwaiger Umkristallisation des Karbonats größtenteils in die Randbezirke der entstehenden Kristalle gedrängt werden und vielfach die Form von mehr oder weniger geschlossenen dunklen Rinden annehmen. Im Kristallkern dagegen sind sie meist ganz verschwunden, teils nur stark reduziert, zumal in großen Kristallen auch wohl an distinkten Stellen angesammelt. Als Hinweis auf den Charakter der Umkristallisation sei bereits in diesem Zusammenhang die Tatsache erwähnt, daß gelegentlich von einheitlichen Karbonatkristallen ein Muscovitblättchen mit scharfer Umgrenzung oder winzige Feldspatleistchen mit bräunlicher Tönung und teilweise mit skelettförmiger terminaler Ausbildung umschlossen werden. Allgemein werden gerade die Leistenfeldspate als Ansatzstellen von Körnchen X bevorzugt. Die oben erwähnten scheinbaren Pseudomorphosen sind nach eingehender Prüfung nichts anderes als mikrolithische Feldspatleistchen, deren normales Interferenzverhalten durch die winzigen Interpositionen und Anlagerungen und die damit verbundene Braunfärbung unterdrückt wird, ohne daß jedoch ihre kristallographischen Konturen verlorengegangen sind.

In manchen Proben sind Kalkgebilde fossiler Herkunft in größerer Zahl zu finden. In der Regel bestehen sie aus einheitlichen Kristallen mit zelliger Textur, ihre Formen sind jedoch häufig durch Korrosion stark beeinträchtigt.

Eine weitere Bemerkung sei hier vorweg genommen. Von seiten der Geologen wird gewöhnlich für Gesteine und Gesteinsassoziationen der vorliegenden Art a priori als Bildungsraum der Meeresboden und als Bildungsvorgang die Durchmischung magmatischen und noch nicht verfestigten sedimentären Materials angenommen. Beispiele aus der geologischen Vergangenheit, für die solches sowohl hinsichtlich des Raumes wie des Vorganges zutrifft, wird es sicherlich geben. Und es wird auch vorkommen, daß streng submarine Entwicklung neben noch intrakrustaler einhergeht. Aber es muß doch davor gewarnt werden, ohne triftige geologische Gründe und ohne spezielle petrographische Prüfung, allein auf Grund der äußeren Ähnlichkeit der Vorkommen allgemein und schlechthin von submariner Bildung zu sprechen. Daß die fraglichen Assoziationen vorzugsweise oder ausschließlich in Senkungsräumen auftreten, ist klar. Es ist aber sehr fraglich, ob sie noch während der Senkungsphase entstanden und nicht vielmehr bereits an eine wiedereingetretene Hebungsphase gebunden sind. Daneben, und dafür sprechen insbesondere die petrographischen Feststellungen, ist die Disposition der injizierten Gesteine eine wesentliche Voraussetzung. Ich möchte hier kurz auf ein Beispiel aus dem Lahngebiet hinweisen. Der seinerzeit [5] beschriebene Weilburgit gegenüber der Ruine Aardeck im Aartal (karbonatfrei, mit

vereinzelten dünntafligen, in der [001]-Richtung bis zu 1,2 cm erreichenden glas-klaaren Einsprenglingsfeldspaten) hat als Liegendes Schalstein, anscheinend in Wechsellagerung mit Schiefer, als Hangendes Tentaculitenschiefer (nach C. KOCH), beide sicherlich abgelagert in einer Senke. Aber ebenso eindeutig erweist sich der Weilburgit als jüngere Bildung. Er hat jedoch die hangenden Schiefer nicht injiziert, wie wir das bei tuffogenem Material beobachten, er hat vielmehr lediglich Teile derselben aufgenommen. Die schon makroskopisch erkennbare Vermischung bleibt auf eine relativ schmale Zone beschränkt. Aber eine syngenetische submarine Ausbreitung des Weilburgits ist damit ausgeschlossen. Auch das Hangendgestein muß beim Eintritt des weilburgitischen Magmas in den sedimentären Verband bereits einen gewissen Grad der Verfestigung besessen haben.

Als magmatische Primärkomponente überwiegen in den Tuffen lose Feldspatkristalle bei weitem über magmatische Gesteinsfragmente. Nach den in großer Zahl durchgeführten Bestimmungen sind erstere anscheinend ausschließlich mit Kalinatronfeldspaten [Auslöschungsschiefen auf (010) und $\perp n_x$ variabel zwischen 6 und 14°] und Albit vertreten. Feldspate mit nennenswerter Anorthitkomponente sind in dem Gesteinskomplex nicht vorhanden, und es bestehen auch keinerlei Anzeichen dafür, daß solche ursprünglich vorhanden waren und etwa metasomatisch verändert wurden. Daß reiner Kalifeldspat den Tuffen im Gesamtgebiet überhaupt fehlt, läßt sich natürlich auf Grund einiger Bohrproben nicht behaupten, aber Charakter und Menge des Feldspatanteiles in den Tuffen legen eine normalkeratophyrische Herkunft, d. h. im großen ganzen eine dem Lahnggebiet ähnliche Magmenentwicklung doch sehr nahe. Sie wird zudem durch einzelne Keratophyrfragmente bestätigt, darunter solche, die so gut wie ausschließlich aus Alkalifeldspat bestehen und strukturell mehr an Tiefen- oder Ganggesteine gemahnen als an Ergußgesteine.

Im Habitus kontrastieren die großen, mehr oder weniger isometrischen oder nach [001] etwas gestreckten Feldspatkristalle ziemlich ausgesprochen gegen die kleineren, aber auch bis zu 1 mm in der [100]-Richtung gestreckten leistenförmigen. Moiré-Effekt ist verbreitet, Entmischung in der üblichen Form bestenfalls angedeutet, häufiger eine mangelhaft orientierte Einlagerung kleiner, scharf begrenzter Felder, gekennzeichnet durch den Mangel an Interpositionen und etwas abweichende Auslöschung. Ob sie eine Entmischung oder eine Na-Einwanderung darstellen, läßt sich schwerlich entscheiden. Zwillingsbildung relativ spärlich, anscheinend nur nach Karlsbader- und Albitgesetz, die Albitlamellen in der Regel wenig zahlreich und schmal.

Sekundäre Umwandlung bleibt fast ganz auf eine gradmäßig sehr variierende Calcitisierung beschränkt. In manchen Proben sind einzelne Serizitshüppchen vorzugsweise in zugleich korrodierte Kristalle eingestreut.

Nach den bestehenden Anzeichen für den Natronreichtum der magmatischen Spätphase (vgl. S. 30) könnte man vermuten, daß der Feldspat selbst das Kalium für die Serizitbildung abgegeben hat. Nur in einem Fall wurde eine intensivere, über eine große, dem kristallographischen Umriß angepaßte Kernpartie ausgebreitete Serizitisierung angetroffen. Ob dem eine verschiedene Zusammensetzung von Kern und Zone entsprochen hat, ist nicht mehr festzustellen. Im allgemeinen sind die Feldspate überraschend frisch. Sie entbehren auch generell jeglicher Druckeinwirkung.

Es handelt sich also, wenn wir die Tuffserie als solche charakterisieren wollen, *eindeutig und ausschließlich um eine Serie von Keratophyrtuffen.*

Dagegen fehlt, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, als magmatische Primärkomponente diesen Tuffen diabasisches Material völlig, Ganz abgesehen von Art und Menge der beteiligten Feldspate gilt solches zudem auch hinsichtlich des Mangels entsprechender mafitischer Mineralien einschließlich ihrer etwaigen Sekundärprodukte. Andererseits bleibt die Quarzbeteiligung im allgemeinen verhältnismäßig gering, insbesondere in den groben Tuffen fehlt Quarz in einer den Feldspatkristallen entsprechenden Größenordnung.

Was für Erscheinungen lassen nun auf die Existenz einer weiteren magmatischen, aber als flüssige Phase in die Tuffe eingewanderten Komponente und deren Bezeichnung als **Miktite** rechtfertigen? Aus dem Erscheinungskomplex, vor allem aus etwaigen Reaktionseffekten, aber auch aus texturellen und strukturellen Formelementen, muß sich zeigen, ob die Gegenwart einer flüssigen Phase nur eine mehr oder weniger wahrscheinliche Annahme oder eine notwendige Voraussetzung darstellt. Wie die Eigenart eines zur Infiltration eines Festbestandes befähigten Magmas zustande kommt, hat damit zunächst gar nichts zu tun. Wir werden diese Frage selbstverständlich stellen müssen, aber erst in zweiter Linie. Und soviel ist sicher, indem wir ihr nachgehen, betreten wir ein bisher nur durch wenige Pfade erschlossenes Gebiet. Binden wir uns jedoch von vornherein an *einen* dieser Wege, dann freilich wird das außerhalb liegende Fremde nur allzu leicht dem Glauben oder Nichtglauben anheim gegeben.

Diese zweite Tuffkomponente ist von sehr einheitlicher Beschaffenheit. Sie besteht im wesentlichen aus einer im durchfallenden Licht schwach bräunlich erscheinenden, meist glasig erstarrten Grundmasse mit eingestreuten Leistenfeldspaten, denen sich, zumal in größeren geschlossenen Partien, gelegentlich auch wohl vereinzelt Einsprenglinge beigesellen. Letztere entsprechen nach Habitus und Zusammensetzung den oben beschriebenen Tuff-Feldspaten. Bei den Grundmassfeldspaten jedoch herrscht rein albitischer Charakter so gut wie ausschließlich. Menge und Größe dieser letzteren hängen im allgemeinen vom jeweiligen Umfang der Einschaltungen ab. Doch *können* relativ große Komplexe mit nur mikrolithischen Feldspaten (Größenordnung etwa 10μ) vorkommen. Für die unter einfachen Voraussetzungen, d. h. vor allem unbeeinflusst durch Karbonat, ausgeschiedenen Leistenfeldspate mögen 0,1—0,2 mm als häufige Längen der relativ großen Kristalle, 0,5 mm als vereinzelt Extremwerte genannt sein. In der Regel wird das Wachstum begünstigt bei Gegenwart von Karbonat im Wachstumsraum, doch hängt dies sehr von dem Zeitpunkt des Karbonateintritts ab, für nachträglich karbonatisierte Feldspate gilt diese Regel nicht. Die Grundmasse ist überstäubt mit mikroskopisch nicht identifizierbaren dunklen Körnchen (Größenordnung 1— 10μ), die teils eisenoxydischer Natur sein dürften, teils der oben erwähnten Substanz X angehören, und denen wohl auch die bräunliche Pigmentierung zuzuschreiben ist.

Diese der ursprünglichen Entwicklung des Magmas im wesentlichen wohl recht nahe kommende, d. h. fremder Beeinflussung wenig ausgesetzte und unseren Erfahrungen über das normale Verhalten durchaus noch entsprechende Ausbildung bildet jedoch in unseren Tuffen den Ausnahmefall. In unterschiedlichster Weise sich äußernde, in wechselndem Grade wirksame und sichtlich von der unmittel-

baren Umgebung abhängige Beeinflussungen und Beeinträchtigungen sind die Regel und führen, zum Teil schon auf kürzeste Entfernungen in der gleichen Bohrproube, zu differenten Erscheinungen.

Von dem Nachweis dieser Wirkungen und damit von dem Nachweis einer epigenetisch in den Tuff injizierten magmatischen Schmelzlösung hängt es ab, ob eine „differentielle Injektion“ prinzipiell möglich und somit die von mir vertretene Auffassung des Schalsteins haltbar ist. Das zwingt zu einer eingehenderen

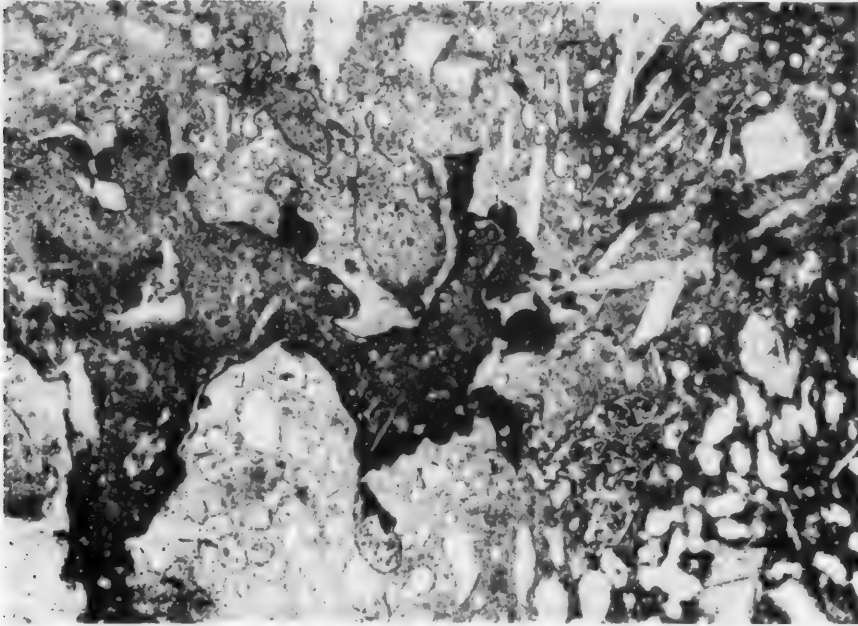


Abb. 1. Tuffetzen im Eruptivgestein (Tuff vorwiegend dunkel, im nach oben offenen Bogen heller getönt). In einzelnen Ausläufern (Mitte unten) Veränderung des Tuffs durch magmatischen Einfluß. Im nach unten offenen Bogen (linker unterer Quadrant) glasig-chloritische „Mandeln“ mit Tuffresten im Kern. Bohrung 12a — 14,90 m. Vergr. 60fach. Ohne Analysator.

Beschreibung der Einzelphänomene. Ich habe mich dabei bemüht, diese nach den wesentlichen Erscheinungsgruppen zusammenzufassen. Erscheinungen in der einen Gruppe mögen in der anderen wiederkehren. Aber sie tun dies nicht ohne gewisse Variationen, die für das Problem wichtig sind und ohne deren Berücksichtigung jener Nachweis unmöglich ist.

a) Ausgehend von Abb. 1, die einer Schliffpartie mit großenteils normaler, d. h. der vorstehenden Darstellung entsprechender Ausbildung entstammt, sind drei vom Normalbild abweichende Erscheinungen wesentlich:

1. Die an den magmatischen Komplex unmittelbar angrenzende Tuffpartie ist relativ karbonatarm, hebt sich ferner durch ihre ungewöhnlich intensive, randlich stellenweise zu einem schwarzen Saum verdichtete Pigmentierung besonders deutlich ab. Im Bild fällt daher das Formverhältnis im Grenzbereich zuerst ins Auge. Die Fließrichtung der magmatischen Phase, durch annähernd parallele Lagerung von Feldspatleisten (rechts oben) und die Form mandelartiger Gebilde (unten) angedeutet, verläuft ungefähr in Richtung N-S des Bildes. Ein schmaler,

mit vertikal zu den Rändern gestellten Muscovitstengelchen ausgefüllter Riß beginnt (Mitte rechts) an der dunklen Sedimentpartie und durchsetzt nach rechts Eruptivgestein *und einen kleinen Sedimentfetzen*, verläuft weiter in eruptivem Material und endet (außerhalb des Bildes) an einem großen Feldspatkristall des Tuffs. Und nun vergleiche man damit Konturen und Allgemeinverlauf des Tuffausläufers im mittleren und linken Bildteil. Entsprechen diese etwa dem Texturbild, wie es entstehen müßte, wenn ein Magma sich in der angedeuteten Richtung über eine schlammförmige Unterlage bewegte? Müßte nicht eine Auswalzung etwa aufgenommener Schlammteile in einer bestimmten, eben der Fließrichtung erfolgen und am Ende eine mehr oder weniger gerichtete, schlierenähnliche Verteilung des Tuffs Platz greifen? Statt dessen sehen wir unregelmäßige, eckige Konturen bei dem nach oben gerichteten Zweig (Bildmitte) des Tuffausläufers, kleine Fetzen oberhalb desselben gegen den Schliffrand und unterhalb des großen Bogens im linken unteren Bildteil. Wir sehen, wenn auch im Bild nur eben angedeutet, eine schwache Fältelung (Stauchung) des Sediments am unteren Tuffrand zwischen den südgerichteten Abzweigungen. Und wir sehen vor allem die an der abgebildeten Stelle zwar relativ schwache, anderwärts ungleich stärker ausgeprägte, ja geradezu mit ein besonders typisches Merkmal bildende Abschnürung tropfenförmiger Gebilde, in die der Sedimentkomplex randlich gleichsam zerfällt (Abb. 3). Dieses Umbestimmtwerden, diese Enklavenbildung im Grenzbereich habe ich bereits früher hervorgehoben und abgebildet [5] (Abb. 69—76), sie gehören auch im Lahngbiet zu den für die Grenze Weilburgit-Tuff oder Weilburgit-Schiefer charakteristischen Erscheinungen.

Dieses besonders aufschlußreiche Beispiel ließe sich um zahlreiche weitere vermehren, die vielleicht das eine oder andere Merkmal hinzufügen, aber im Wesentlichen dasselbe aussagen.

2. Die äußersten Abzweigungen, insbesondere die nach unten gerichteten, endigen in Gebilden von ganz abweichender Beschaffenheit. In deren Innenraum sind dunkle Tuffreste (als solche noch kenntlich an einzelnen winzigen Feldspat- und Glimmerfragmenten) umgeben von einer farblos durchsichtigen Masse, diese letztere in Stücke zerlegend, deren Umgrenzung im einzelnen ganz an die in gewissen Tuffen verbreiteten und als zerspratztes Glas gedeuteten Formen erinnert. Die braunen Tuffteilchen sind erfüllt mit den bräunlichen Globuliten der Substanz X. Die farblose Zwischenmasse enthält dagegen nur an wenigen Stellen ganz vereinzelte Globulite, im übrigen besteht sie teils aus Glas, teils aus einer feinstfaserigen Substanz mit positiver Faserrichtung, von der auch bei stärksten Vergrößerungen nicht festgestellt werden kann, ob sie serizitischer oder chloritischer Natur ist. Sie tritt stellenweise auch im rein magmatischen Bereich auf. Aus den jetzigen Beobachtungen wollen wir nur festhalten, daß die globulitische Substanz kein Entglasungsprodukt sein kann, sie verhält sich vielmehr wie ein Reaktionsprodukt im Sediment, an dessen Entstehung entweder die magmatische Umgebung oder eine zugewanderte magmatische Spätphase beteiligt gewesen sein müßte. Das Sediment selbst scheint die Entstehung nur stark begünstigt zu haben.

3. Die unmittelbare und eindeutig magmatische Umgebung des Sedimentbereichs erweckt ohne Analysator den Eindruck eines durchaus normalen, blasig entwickelten Eruptivgesteins. Zwischen gekreuzten Nicols und bei starken Ver-

größerungen ändert sich das Bild wesentlich. Waren es vorhin die von den gerundeten Sedimentgebilden vorgeschriebenen unregelmäßigen Zwischenräume, die sich als klar und weitgehendst einschlußfrei erwiesen, so verschwinden jetzt die in Abb. 1 (Bildpartie unten rechts) als Blasen oder Mandeln (Durchmesser 0,1—0,01 mm) hervortretenden Gebilde fast ganz. Sie bleiben nur noch durch zwei Merkmale erkennbar: durch eine äußerst schmale opak wirkende Umrandung und, von ihr durch eine ebenso schmale Glaszone getrennt, durch einen Kranz feinsten, doppelbrechender Nadelchen (maximale Länge etwa 5μ , Breite etwa 1μ) in bevorzugt, aber keineswegs streng radialer Anordnung. Die relativ starke Doppelbrechung (höchste Interferenzöne im Gelb I. Ordnung), der einheitlich positive Charakter der Längserstreckung und die Farblosigkeit der Nadelchen lassen eher auf Muscovit als auf Chlorit schließen, eine genaue optische Prüfung wird jedoch durch die Kleinheit vereitelt. Der Kern ist wiederum isotrop und beherbergt zuweilen einen kleinen, aber scharf umrissenen Leistenfeldspat. Gelegentlich wird er auch von einem Calcitkristall eingenommen, auch dieser von einer Glaszone umgeben und diese nach außen durch einen dunklen Saum von der Umgebung abgeschlossen. Oder aber der Kern vor allem der größeren und unregelmäßig geformten „Mandeln“ besteht aus einem faserig-schuppigen Bündel eines chloritischen Minerals mit niedriger Doppelbrechung, optisch negativem Charakter der Faserachse und unterschiedlich stark bräunlicher Farbtonung im durchfallenden Licht. Zuweilen wiederholt sich im Innern die Einschaltung einer schmalen, aus einzelnen Mineral-körnchen gebildeten, unscharf begrenzten, aber als Ganzes völlig opak wirkenden Zone, die das Chloritaggregat nicht etwa abgrenzt, sondern unbekümmert um die individuellen Grenzen durchsetzt.

Der Versuch, das Zustandekommen aller dieser zuletzt genannten Erscheinungen im einzelnen genetisch zu deuten, scheitert schon an der lückenhaften Identifizierung der beteiligten Mineralien. Aber soviel läßt sich ihnen entnehmen, daß ein einfacher Entglasungsprozeß, woran man gerade im Raum der mandelartigen Gebilde zunächst zu denken und mit dem man deren Entstehung zu begründen versucht ist, nicht vorliegt. Eher ist ein solcher außerhalb jener Gebilde wahrscheinlich, wo innerhalb der schwach bräunlichen Glasbasis kleine und verschwommene Bezirke eine schwache Doppelbrechung noch eben andeuten.

Aber wodurch sind jene mandelförmigen Gebilde hervorgerufen? Meiner Meinung nach können sie nur zustande gekommen sein unter Mitwirkung von Stoffzuwanderung, Stoffaustausch, teilweiser Auflösung und Umkristallisation, wobei neue Phasen gebildet, alte ganz oder teilweise zerstört, etwaige Relikte verlagert wurden, d. h. also durch einen sehr komplexen, aber doch auf engem Raum sich abspielenden und allein schon infolge der Variabilität des Sediments auch lokal wechselnden Prozeß bzw. eine Folge von Prozessen. Ursprünglich haben vielleicht einfach Gasblasen bestanden, deren Inhalt im Verlauf der Entwicklung zur Ausscheidung einer kristallinen Phase, zur Bildung einer Lösung, zur Reaktion mit Teilen der Umgebung, zur Ergänzung und Veränderung durch einwandernde Gase oder Lösungen jeweils befähigt war oder befähigt wurde. Vielleicht gaben aber auch winzige abgeschnürte Tuffteilchen den ersten Anstoß, an die sich freiwerdende Gase anhefteten und lösend wirkten. Die oben erwähnten einzelnen idiomorphen Feldspatleistchen im Mandelinnern könnten Relikte aus solchen Tuffpartikeln sein, denn es ist anders nicht recht einzusehen, warum bei

der großen Zahl von Feldspatleistchen nur ganz wenige als Kernkristalle fungierten.

In dieser Auffassung wird man vollends bestärkt durch Erscheinungen von der Art der Abb. 2. Hier, im Grenzbereich Tuff-Eruptiv, besteht zweifellos ein Zusammenhang zwischen dem angrenzenden geschlossenen Tuff und den mit zunehmender Entfernung immer mehr sich auflockernden Tuffresten, die schließlich auch als Kernkomplex jener „Mandeln“ mit glasiger Außenzone erscheinen und bei hinreichender Vergrößerung im wesentlichen als Anhäufung globulitischer Substanz X, winziger Erz- und Karbonatkörnchen, allenfalls noch Muscovit-schüppchen erkannt werden. Die ursprünglich aus Einzelkörnern bestehende Karbonatkomponente des Tuffs hat sich in der Regel an einer Stelle im Mandelbereich zusammengezogen und einen einheitlichen Kristall gebildet. Der glasige Anteil ist farblos, gelegentlich durch eine Zone mit den erwähnten nadeligen Kriställchen unterbrochen.

In Abb. 1 erkennen wir auch unter den „Mandeln“ im unteren und oberen linken Bildteil zahlreiche, die solche spärlichen Tuffreste enthalten.

b) Besonders aufschlußreich für die Beurteilung des Gesamtgesteins ist die Feststellung von *Korrosions- und Resorptionseffekten an den großen Feldspatkristallen* im Tuff. In Abb. 3 zwingt sich eine als solche deutlich erkennbare magmatische Schliere mit gerichteten Leistenfeldspaten entlang der Kante des Großfeldspats im oberen Bildteil. In diesen Feldspatkristall ist (oberes Drittel der Abbildung) ein glasig erstarrter und völlig farblos durchsichtiger Schmelzanteil in zahlreichen Kanälen und Buchten vorgedrungen. Auch weiter im Feldspatinneren stoßen wir oft auf die Spuren dieser Auflösung. Hinsichtlich ihrer Form und Entwicklung im einzelnen herrscht ziemliche Mannigfaltigkeit. Zuweilen erscheinen die Kristalle geradezu siebartig durchlöchert von einer Schar solcher Glaskanäle mit durchschnittlich nur etwa 10μ Durchmesser. Karbonat ist sehr oft inmitten der Glassubstanz zugegen und selbst in manchen dieser kleinen Kanalquerschnitte kommt ein winziger Karbonatkristall zum Vorschein.

Ein zweites derartiges Beispiel gibt Abb. 4. Hier enthält die eingewanderte großenteils glasige Substanz neben einer Anzahl kleiner Feldspate noch ein relativ großes, mandelartiges Gebilde der oben genannten Art, von dessen peripherer Zone (oberer Teil) selbst wieder ein kleines Feldspatindividuum eingeschlossen wurde. Vom benachbarten Tuff aus (unten) jedoch macht sich eine Einwanderung in Gestalt mobilisierter und rekristallisierter Karbonatkörner bemerkbar.

In dem besonders instruktiven Beispiel Abb. 5 hat eine an dem großen Feldspatkristall entlang ziehende, glasig erstarrte Schliere von der vorgelagerten Tuffbarriere ein Stückchen abgetrennt und in den zuvor durch Korrosion geschaffenen Raum transportiert. Das anscheinend aus zwei Partikeln bestehende Gebilde (Durchmesser etwa 0,30 und 0,15 mm) wird von einem schmalen Calcitsaum umhüllt, auf den eine durchschnittlich 0,1–0,3 mm breite Glaszone folgt, die beiderseits einige Leistenfeldspate sowie stellenweise Zentren mit schwacher Doppelbrechung aufweist.

c) Unabhängig von der Tuffbeschaffenheit im einzelnen, d. h. von der Zugehörigkeit zu einem der eingangs erwähnten Typen, vom Feinheitsgrad der Komponenten, von Größe und Zahl der Feldspatkristalle, von reichlicher oder spärlicher Karbonatbeteiligung, ist ferner die *Form der Einfügung der magmatischen*

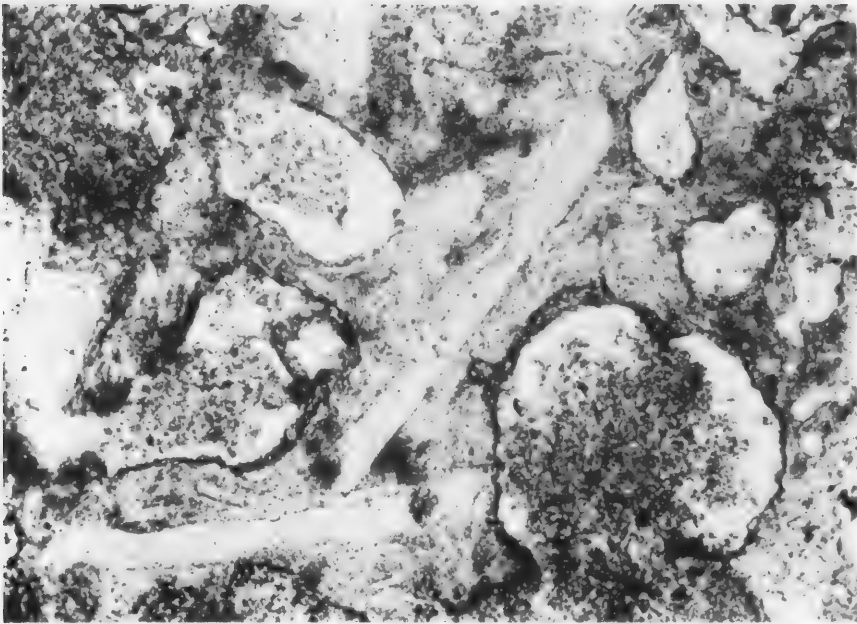


Abb. 2. Mehr oder weniger mandelähnliche Formen mit glasig-chloritischer Umhüllung und Tuffresten im Innern aus dem Mischungsbereich Eruptivgestein—Tuff. Bohrg. 12 a — 14,90 m. Vergr. 200fach. Ohne Analysator.

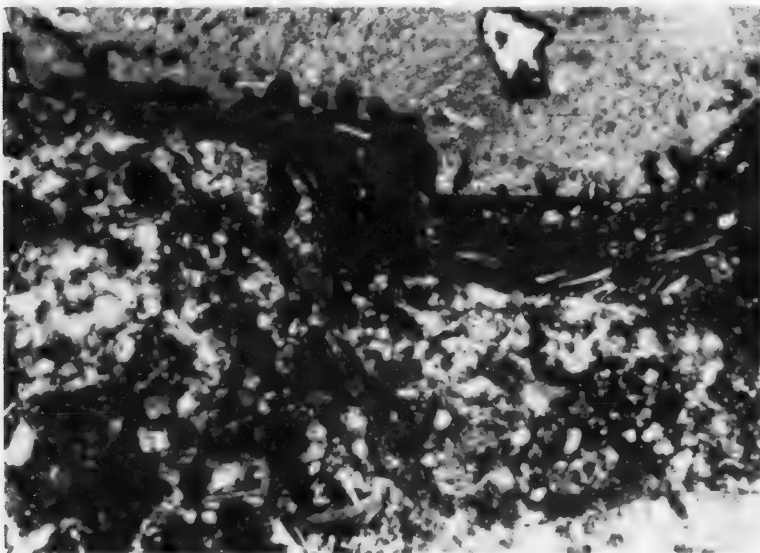


Abb. 3. Glasig erstarrte Korrosionsstellen (Zapfen) am Rand eines großen Tuff-Feldspats (oben), ausgehend von einer schmalen, in den Tuff sich eindringenden Eruptivschliere. Im unterhalb gelegenen Mischbereich Tuffreste in Fetzen und Ballen. Borg. 12 a — 14,90 m. Vergr. 60fach. Nicols +.

Sekundärkomponente in den Gesteinsverband (Abb. 6 und 7). Wovon eine gewisse Formverschiedenheit im einzelnen abhängt, ist schwer zu sagen. Die injizierten



Abb. 4. Korrosionswirkung auf einen großen Tuff-Feldspat. Bohrg. 12a — 14,90 m. Vergr. 50fach. Nicols etwa 85°.

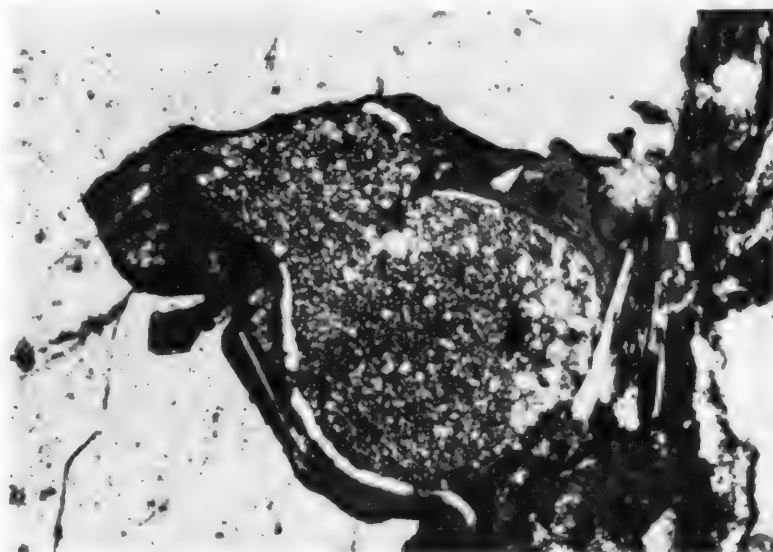


Abb. 5. In den Korrosionsraum eines Tuff-Feldspats hineingepreßte Tuffpartikel, umgeben von einer Glashülle (im wesentlichen). Bohrg. 12a — 14,90 m. Vergr. 100fach. Nicols etwa 85°.

Tuffpartien sind durchschnittlich reich an Karbonat, dieses jedoch, wenn wir von sichtlicher Sekundärbeeinflussung (etwa Umkristallisation) absehen, vor allem im Verteilungsgrad variierend. Man beachte insbesondere die apophysen-

artigen Abzweigungen, die an einzelnen Stellen aus der Richtung der jeweiligen Hauptentwicklung fortstreben und in den umgebenden Tuff vorstoßen.

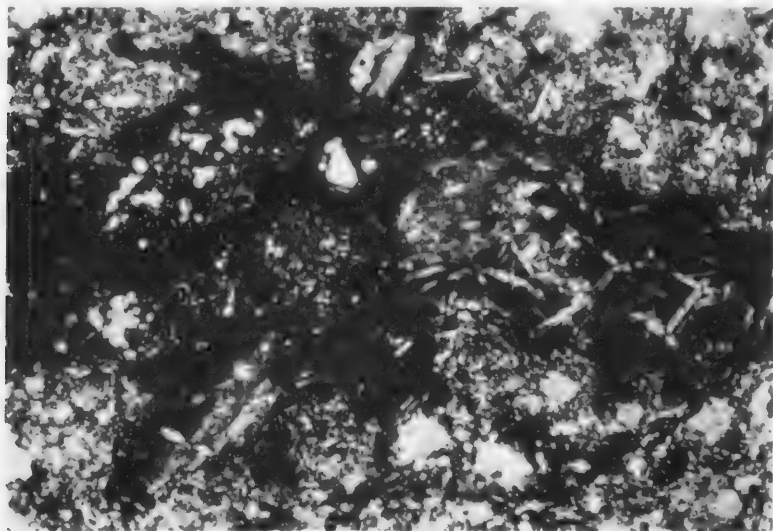


Abb. 6. Wellburgitschliere in feinkörnigem, karbonatreichem Tuff. In den vom Magma umschlossenen Tuffteilchen Lockerung des ursprünglichen Tuffgefüges infolge Karbonatverlust (Tuffrelikte). Bohrg. 7 — 84,5 m. Vergr. 100fach. Nicols +.

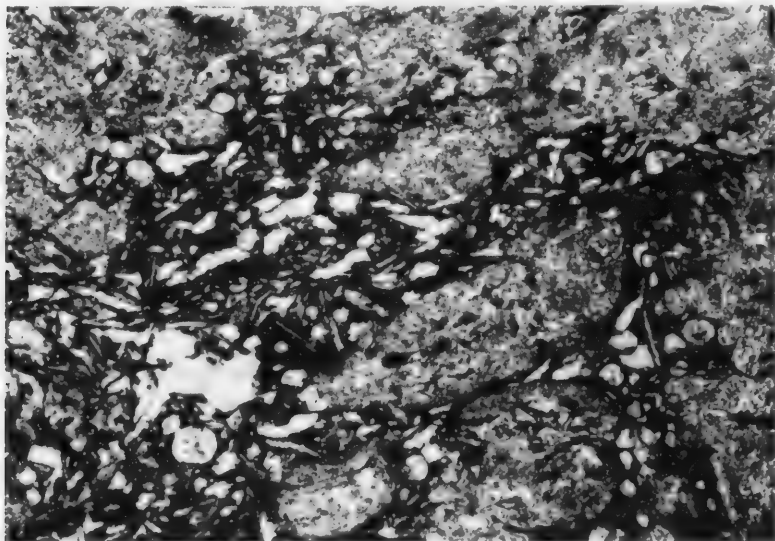


Abb. 7. Magmatische Schlieren im karbonatarmen Tuff. Bohrg. 19 — 124 m. Vergr. 70fach. Ohne Analysator.

Zum Teil bildet der tuffogene Anteil noch eine relativ geschlossene Masse. Wo das Karbonat von vornherein feinkörniger und gleichmäßiger verteilt ist und wo zugleich nachträgliche Auflockerung desselben stattgefunden hat (Abb. 6) tritt das gleiche Verhalten verstärkt in Erscheinung. Hier wiederholt sich gleichzeitig

die bereits dargestellte (Abb. 1 und 3) Abschnürung von Tuffpartikeln, die nun, teils in ihrer ursprünglichen kompakten Beschaffenheit, teils unter partieller Verdrängung ihres Karbonatbestandes und seiner Rekristallisation in der Umgebung (Pseudomandeln häufig) im Eruptivanteil schwimmen und deutlich reliktschen Charakter zur Schau tragen.

Diese schlierige Verteilung des magmatischen Elements beschränkt sich jedoch keineswegs auf karbonatreiche Tuffvarietäten. Sie kommt in ausgesprochen karbonatarmer nicht minder stark zur Geltung. Einer solchen entstammt die Abb. 7. Die Hauptkomponenten des auch mit 1/12a Ölimmersion nur unvollkommen auflösbaren Tuffgewebes bilden Quarz, Chlorit und isotrope bräunliche Körnchen und Bröckchen, denen sich noch Serizit, Calcit, Feldspat und Erzkörnchen beigesellen. Eingebettet in dieses feine Gewebe sind auch hier einzelne große Feldspat tafeln sowie einzelne größere Karbonatbrocken und gelegentliche geschlossene Chloritkomplexe. Die Durchsetzung dieses Tuffs mit magmatischen Schlieren tritt dadurch besonders deutlich hervor, daß die Gleichmäßigkeit der Tuffausbildung kräftig kontrastiert gegenüber der dunkleren Grundfarbe der Schlieren bei ausgeschaltetem Analysator bzw. gegenüber der Grundmassen-isotropie bei gekreuzten Nicols.

Indessen auf diese mehr oder weniger rein formal-texturelle Seite des Phänomens möchte ich hier nicht das Hauptgewicht legen. Sie ist nur *ein* Merkmal unter vielen, allerdings wichtig insofern, als es in den vorliegenden nicht oder nur wenig druckbeanspruchten Gesteinen ebenso wiederkehrt wie in den Schalsteinen des Lahngebiets. Der Versuch, in ihnen die gleiche texturelle Erscheinung auf Durchbewegung zurückzuführen und als Resultat von Verschieferung zu deuten, verliert damit zum mindesten die Bedeutung eines *stichhaltigen* Arguments.

d) Der Karbonatgehalt ist im allgemeinen beträchtlich, unterliegt aber doch starkem Wechsel und zwar nicht nur in den aus verschiedenen Bohrungen stammenden Proben, schon in ein und derselben Probe, ja in ein und demselben Dünnschliff begegnen wir erheblichen Schwankungen. Es hätte also wenig Sinn, auf Grund der doch immerhin beschränkten Einsichtnahme hier quantitative Unterscheidungen vornehmen zu wollen. Ungleich wichtiger sind offenkundige *Änderungen von Form und Verteilung des Karbonats*. Dieses war ursprünglich als Tuffkomponente mehr oder weniger gleichmäßig verteilt und von mehr oder weniger gleichmäßiger Korngröße. Die jetzt herrschende Ungleichmäßigkeit der Verteilung verdient allein schon insofern Beachtung, als mit der lokalen Anreicherung fast regelmäßig eine recht merkbliche Steigerung der Korngröße verbunden ist. Mit der Zunahme der Korngröße nimmt die Kornzahl allgemein ab. Das kann unter Umständen soweit gehen, daß nur noch ein einziges großes Individuum übrig bleibt.

Solcher einfachen Sammelkristallisation (Abb. 8) begegnen wir nun, und das ist das Wesentliche, stets nur in der Nachbarschaft epigenetischer magmatischer Anteile, meist als Randbildung um angrenzende Tuffpartien, oft auch um davon losgelöste Partikel innerhalb der Schlieren selbst. Das läßt darauf schließen, daß die mobilisierende Wirkung mit der Schlierenbildung zusammenhängt bzw. von ihr ausgeht. Bei netzartiger Durchaderung ist die unmittelbare Abhängigkeit des Rekristallisationsgrades von der Schlierenbreite an vielen Stellen unverkennbar.

e) In den vorstehend betrachteten Texturelementen kommt vornehmlich die mechanische Seite im Verhältnis zwischen Tuff und magmatischer Sekundärkomponente zum Ausdruck. Daneben wurden jedoch nicht minder von der chemischen Seite, deren Einfluß wir bereits in der Feldspatkorrosion konstatiert haben, textuelle Veränderungen im ursprünglichen Tuff hervorgerufen. Sie lassen sich freilich für den Tuff als Ganzes weniger scharf präzisieren als für seine Einzelkomponenten. Insbesondere werden sie, bald mehr bald weniger, verdeckt durch die einfache Rekristallisation des Karbonats, das seinerseits an dem chemischen

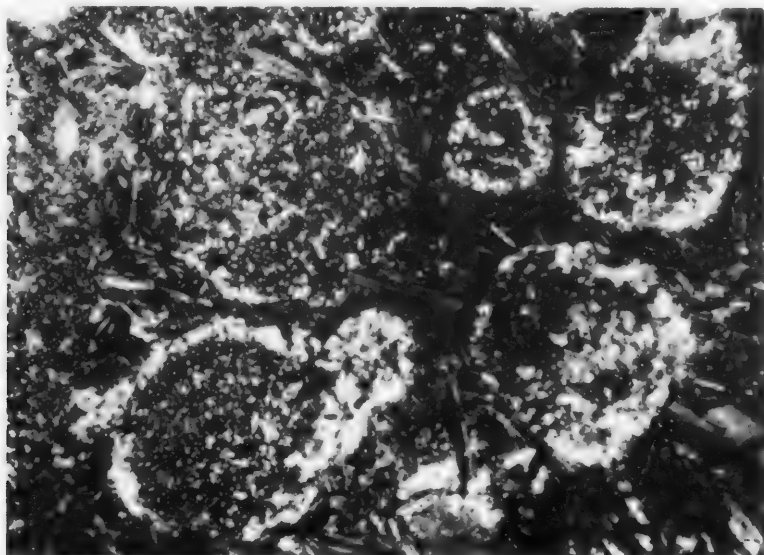


Abb. 8. Randliche Anreicherung des Karbonats durch Sammelkristallisation in abgetrennten und von Magma umschlossenen Tuffteilen. Teilweise deutlich Karbonatverarmung auf der einen, Anreicherung auf der anderen Seite. Bohrg. 12a — 14,90 m. Vergr. 60fach. Nicols +.

Prozeß gleichfalls beteiligt ist. Aber schon die an vielen Stellen und in allen Stadien zu verfolgende Auflockerung im tuffogenen Grenzbereich in isolierte, oft bis zu einzelnen distinkt verteilten Partikeln reduzierte und in fremder Umgebung befindliche Reste bilden doch wohl untrügliche Anzeichen für auflösende Prozesse. Ihre Beteiligung wird zudem bestätigt durch Erscheinungen, deren Texturcharakter nicht mehr nur einer einfachen Rekristallisation zugeschrieben werden kann, sondern einen Lösungsvorgang voraussetzt.

Im ersten Beispiel dieser Art (Abb. 9) hat die magmatische Komponente, unter gleichzeitiger Aufnahme feinkörnigen tuffogenen Materials aus der Umgebung, eine Ausbildung angenommen, wie sie eigentlich nur gewissen Strukturbildern in Magmatiten eigen, jedoch mit sedimentierten Tuffen und Tuffiten nicht vereinbar ist.

In der farblosen Glasbasis wird amygdaloide Textur hervorgerufen, richtiger vielleicht vorgetäuscht durch opake Ringformen von teils kreisrunder, teils ellip-tischer, teils unregelmäßiger Gestalt und stark variierenden Durchmessern, die jedoch keine spezifische Mineralsubstanz umschließen, sondern fast ausschließlich homogenes Glas. Mit anderen Worten, besagte Ovale und Ringe bedeuten

zunächst nicht viel mehr als ein Element, das die Homogenität der Glasbasis unterbricht, mit dem Ergebnis einer gewissen formalen Analogie mit normalen Mandelgebilden. Die lediglich formale Ähnlichkeit ergibt sich aus der genauen Betrachtung dessen, was *außerhalb* der Ovale und Ringe liegt. Das ist einmal ein schmales Glaszwischenmittel, in dem winzige graubraune Körnchen in großer Zahl schwimmen. Zum anderen ist es ein höchst eigenartiges Gewebe, bestehend aus Albit in stark betonter Leistenform (Leistenlänge bis 0,3 mm) und aus Calcit, dessen Begrenzungen sehr weitgehend von den glasigen Ringgebilden und bis zu

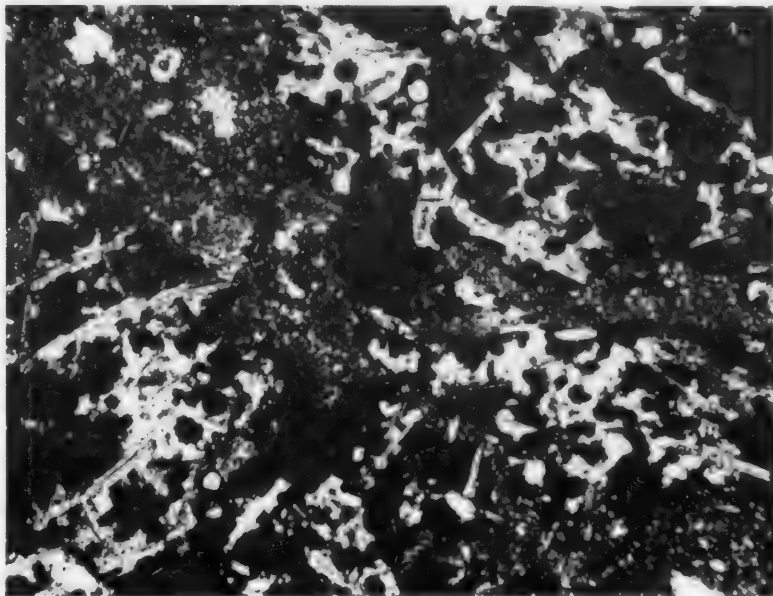


Abb. 9. Besondere Strukturform zwischen Albit und Calcit in einer magmatischen Schliere. Opake Ring- und Ovalformen im glasigen Schlierenanteil verbreitet, im kalzitischen vereinzelt (links unten, Mitte oben). In den letzteren noch glasige Kernmasse. Bohrg. 11 — 27 m. Vergr. 80fach. Nicols etwa 85°.

einem gewissen Grade von den Feldspatleisten bestimmt werden, dessen jeweils um eine Feldspatleiste gruppierte Substanz jedoch von Fall zu Fall gleiche optische Orientierung aufweist, also nicht Kristallaggregaten, sondern einheitlichen Kristallen entspricht. Die Feldspatleisten besitzen solange scharfe Umrandung und gleichbleibende Breite, wie ihre unmittelbare Umgebung aus reiner Glassubstanz besteht. Dagegen tritt eine Verzahnung mit der umgebenden Substanz und zugleich ein Anschwellen der Feldspatsubstanz dort ein, wo sie sich unmittelbar mit Calcit berührt. Dabei ist es gleichgültig, ob jeweils die mittlere oder die terminale Partie des Feldspats betroffen wird. Bisweilen kommt es in diesen Grenzgebieten auch zur Bildung eines oder mehrerer winziger zusätzlicher Feldspatkriställchen, die in Lagerung und Orientierung nicht selten vom Hauptindividuum abweichen. Mit anderen Worten, es ist nachträglich neue Feldspatsubstanz auskristallisiert, und ich kann mir nur vorstellen, daß dies im Zusammenhang mit der Calcitkristallisation und in Reaktion mit der Glasbasis geschehen ist.

An verschiedenen Stellen wird eines der vorgenannten mit Glas erfüllten Ringgebilde allseitig umschlossen von Calcitsubstanz einheitlicher Orientierung (z. B.

oben Mitte sowie mehrfach im rechten oberen und im linken unteren Quadranten), ein Beweis, daß Ringbildung und Calcitkristallisation hier unabhängig sind voneinander. In bezug auf den Calcit ist jene älter. Dieser dagegen verhält sich in jeder Beziehung so, daß seine Bildung nur aus der Existenz einer *karbonathaltigen Lösung* erklärlich erscheint. Es deuten also verschiedene Erscheinungen auf komplexe Vorgänge nicht nur einfach mechanischen, sondern zugleich stark reaktiven Charakters sowie auf das Vorhandensein einer irgendwie gearteten Lösungsphase, die nicht schlechthin indentifizierbar ist mit der magmatischen Lösung, der die glasreichen Schlieren ihre Entstehung verdanken.

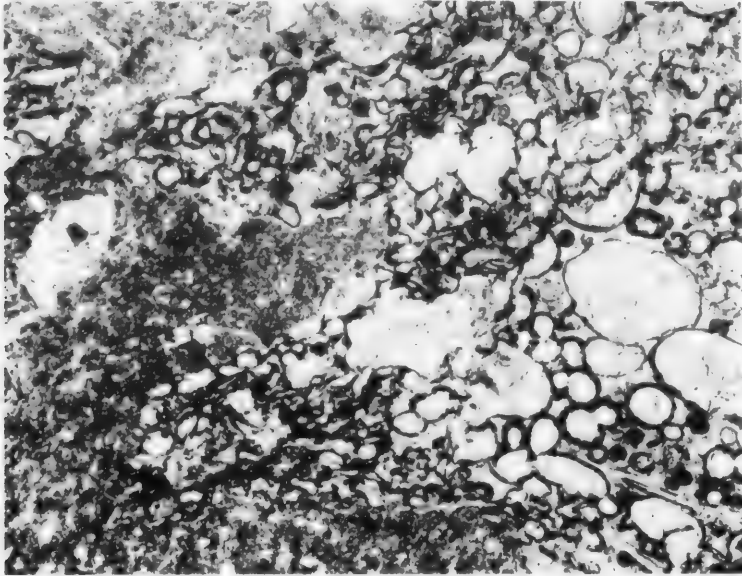


Abb.10. Sphäroidische Texturentwicklung im magmatisch-tuffogenen Mischgebiet einer Eruptivschliere. In den beiden Eruptivzungen bildet noch größtenteils Glas, weiter nach rückwärts (rechts) rasch zunehmend Karbonat den Inhalt der opaken Ringformen. Bohrg. 11 — 27 m. Vergr. 60fach. Ohne Analysator.

Schon in unmittelbarer Nachbarschaft von Abb. 9 begegnen wir einer völlig anderen Texturentwicklung. Sie gehört mit zu den am meisten verbreiteten Texturformen in unseren Tuffmiktiten. Den linken Bildteil der Abb. 10 beherrscht der normale Tuff, in den von rechts eine Schliere unter Aufspaltung in zwei Zungen eingedrungen ist. Diese selbst zeigen die schon wiederholt erwähnte Vermischung magmatischer und sedimentärer Elemente, Glassubstanz unterbrochen durch opake, schwarz erscheinende schlierige Aggregationen und durch Ringgebilde, einzelne Feldspatleistchen und einzelne Tuffrestchen sowie spärliche etwas größere Calcitkörner beherbergend. Nach rechts dagegen entwickelt sich eine *ausgesprochen sphäroidische Textur*, bei der nun Karbonat fast ausschließlich die Substanz im Inneren der Ringformen darstellt. Es ist dies eine überaus häufig wiederkehrende Gefügeform. Stellen, an denen außer Albitleisten kaum noch etwas an die magmatische Komponente erinnert, wechseln rasch ab mit solchen, die zugleich durchadert sind von einem Netz aus glasiger Grundmasse mit eingestreuten Albitleistchen wechselnder Länge. Dieses erweckt dann den

Eindruck eines durchaus selbständigen Gebildes, mit dem seine unmittelbare Umgebung nichts zu tun hat. Aber die Leistenfeldspate greifen ungestört vom einen in den anderen Komplex und bei genauerer Prüfung fehlen kaum je im sphäroidischen die Reste glasiger Zwischensubstanz.

Für die Beurteilung dieser karbonatreichen sphäroidischen Partien sind nun folgende Feststellungen wichtig. Oft ist es ein einheitliches Calcitindividuum, das die dunklen Ringe erfüllt, oft ein Aggregat aus Calcitkristallen. Dabei bestimmen jedoch sehr oft die Ringe nicht die individuellen Kristallgrenzen, sondern setzen unbekümmert um diese durch das Einzelindividuum hindurch, ein Beweis dafür, daß der Calcit *in seiner jetzigen Form* im Vergleich zur Ringsubstanz einem späteren Bildungsakt zugehört. Diese letztere dagegen war mit dem Auftreten der magmatischen Phase und mit deren Einwirken auf den Tuff zeitlich und sehr wahrscheinlich auch ursächlich verknüpft (vgl. S. 19).

Im großen und ganzen machen die magmatischen Schlieren in Gesteinspartien mit dem ursprünglichen Tuffcharakter den Eindruck größerer Geschlossenheit, die in diesen karbonatreichen und sphäroidisch ausgebildeten Partien den einer weit stärkeren formalen Auflockerung und Zersplitterung. Es fehlt jedoch nicht an Ausnahmen von dieser Regel. Es hat den Anschein, daß hierbei die jeweilige Ausdehnung der sphäroidischen Partien mitspricht und daß vornehmlich die größeren derselben zusammenhängende Schlierengebilde aufweisen. Im Grunde ist das nach dem Bisherigen nicht verwunderlich. Danach sind ja *die sphäroidischen Komplexe im wesentlichen nichts anderes als Teile ursprünglicher magmatischer Schlieren* bzw. karbonatisierte Eruptivgesteinsgrundmasse. Das Karbonat entstammt jedoch dem umgebenden oder von den Schlieren aufgenommenen Tuff. Das Magma war allem Anschein nach in diesem Stadium nur beteiligt durch Lieferung der mobilisierenden und transportierenden Stoffe. Es hat zwar offensichtlich auf den Tuff eingewirkt und unter anderem Teile desselben resorbiert, aber zu einer wirklichen Assimilation hat es nicht mehr die Fähigkeit gehabt, fehlten ihm doch schon zur eigenen Kristallisation die Voraussetzungen. So konnte der merkwürdige Fall eintreten, daß im Spät- und Nachstadium Gase, Dämpfe und Lösungen existierten, die nun einmal auf die glasig erstarrten Magmaanteile wirkten, zum anderen auf den Tuff. Ihre Beschaffenheit änderte sich offenbar im Verlauf des Prozesses. Sie führte zunächst zur Anlage der sphäroidischen Texturform und weiterhin zu deren teilweisen Überprägung durch Karbonat. In diesem letzteren Stadium könnte man sozusagen von der *Existenz einer hybridisierten Restlösung* sprechen.

Mögen also in diesen sphäroidischen Texturbereichen die dominierenden Einzelformen noch so sehr an „Mandeln“ gemahnen, sie lassen sich mit echten Mandeln nicht identifizieren. Das wird übrigens schon durch ihre normalerweise ganz ungewöhnliche lokale Häufung angedeutet.

Auch in diesem Zusammenhang möchte ich an die ganz analogen Texturercheinungen in den entsprechenden Grenzbereichen der Weilburgite und Schalesteine erinnern und auf die seinerzeit [5] gegebenen Abb. 29—35 und 71—75 hinweisen. In den blasig-tropfenförmigen Texturpartien dort handelt es sich nicht nur um die gleiche Erscheinung, auch ihre Entstehung ist im wesentlichen die gleiche.

Die Albitleisten in den sphäroidischen Texturbereichen sind nicht selten ungewöhnlich groß. Ob sich hierin eine späte Wachstumsbegünstigung äußert und ob etwa sogar ein Teil der kleinen Leistchen diesem Spätstadium angehört, bleibt trotzdem fraglich. Gelegentlich ragt nämlich eine größere Feldspatleiste nur mit dem einen Ende in die Mischzone, mit dem anderen dagegen steckt sie im Tuff. Das besagt, daß der Feldspat zum ursprünglichen Bestand des Tuffs gehört. Es besteht somit die Möglichkeit, daß zum mindesten einzelne Feldspate in den Mischzonen oder sogar in den scheinbar reinen magmatischen Schlieren diese Position lediglich der Abtrennung, mechanischen Zerteilung oder Assimilierung der ursprünglichen Tuffumgebung verdanken. Soweit nicht Korrosion oder abweichender Habitus hinzukommen, läßt sich im allgemeinen diesbezüglich keine Entscheidung treffen. Zugunsten exogener Herkunft scheint die Feststellung zu sprechen, daß die vorhandenen Leistfeldspate sehr oft durch eine auffallende Größendiskontinuität gekennzeichnet sind.

Bei aller Frische des Materials fehlt es nicht an *Einflüssen postmagmatischen und diagenetischen Ursprungs*. Ihre stärkere Beteiligung scheint allerdings im ganzen örtlich gebunden zu sein. Wiederum steht unter ihnen Karbonatisierung an erster Stelle. Sie macht sich offensichtlich in den kalkreichen Tuffvarietäten am stärksten bemerkbar. Unter den vorliegenden Proben sind das vorzugsweise die dunklen, feinkörnigen, äußerlich am meisten schieferähnlichen, beispielsweise aus 84.5 m Tiefe der Bohrung 7. Hier sind zum Teil die magmatischen Schlieren restlos, d. h. einschließlich der Albitleistchen karbonatisiert. Mehr noch beeinträchtigt gegebenenfalls die Einwirkung von Eisenhydroxydausfällungen das Schliffbild, insbesondere die sphäroidischen Partien, deren Sphäroide in verschiedenem Grade gebräunt oder metasomatisch verändert sind. Die Entscheidung, ob magmatogener Tuffbestand oder magmatische Einwanderung vorliegt, kann im Einzelfall dann oft schwierig oder gar unmöglich werden.

f) Als *Sondertypus* müssen die Proben aus 13 m und 13,25 m Tiefe der Bohrung 11 bezeichnet werden. Es sind jene Gesteine, deren kompakte Beschaffenheit und äußere Ähnlichkeit mit normalen porphyrisch ausgebildeten Keratophyren bereits zu Beginn hervorgehoben wurden. In ihnen sind kaum noch Reste des sedimentären Anteils unserer Tuffe nachweisbar, aber die reichlichen, äußerlich wie Einsprenglinge wirkenden großen Feldspatkristalle sind von gleichem Charakter wie in den übrigen Tuffen, nur häufiger als dort als Schachbrettalbit ausgebildet sowie durch intensive Korrosionswirkungen und durch Seriziteinlagerungen in Form einzelner Schuppen oder kleiner Nester gekennzeichnet. Volle Analogie besteht jedoch hinsichtlich der magmatischen Schlieren, bei denen glasige Grundmassenbeschaffenheit und sphäroidische Textur besonders stark betont erscheinen. In alledem besteht also keine wesentliche Veränderung gegenüber dem Bisherigen. Wesentlich und überraschend jedoch ist, daß an die Stelle des sonstigen feinkörnigen und nur hinsichtlich der Karbonatmenge variierenden Tuffanteils jetzt ein *feinkörniges Gemenge aus Albit und Karbonat* tritt, das nur insofern noch variiert, als es lokal in reine oder doch fast reine Albitnester einerseits, in reine Karbonataggregate andererseits übergeht. Sie werden zunächst noch häufig von Glasschlieren unterbrochen, aber von den Albitnestern aus wandert der Albit dann auch in die magmatischen Schlieren, wo nun noch „Mandeln“ aus Albit + Albit + Calcit zu denen aus reinem Glas, aus Glas + Calcit und

aus Glas + Chlorit hinzukommen. Merkwürdigerweise wurde die Kombination Chlorit + Albit nie beobachtet. Abb. 11 mit den Ausläufern einer größeren magmatischen Schliere oben links und einem Nest aus Albit + Calcit im unteren und im rechten Bildteil veranschaulicht das Wesentliche mit genügender Deutlichkeit. Mit körnigem Albit erfüllte „Mandeln“ sehen wir in der Bildmitte.

Im ersten Moment ist man versucht, einfache Karbonatverdrängung durch Albit anzunehmen. Dem stehen jedoch andere Beobachtungen entgegen, so das Verhältnis beider Mineralien im Korrosionsbereich der großen Feldspate. Vor

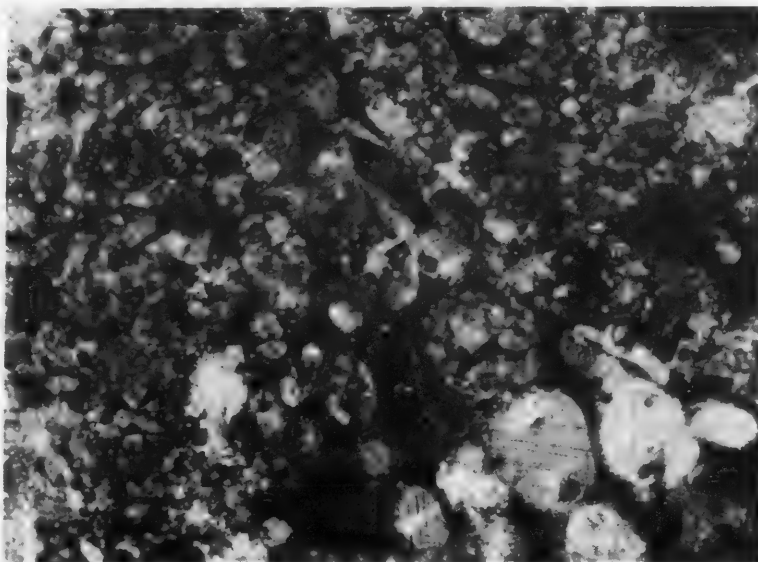


Abb. 11. Spätbildung eines Gemenges aus körnigem Albit und Karbonat. Von rechts unten kommend Ende einer magmatischen Schliere mit Pseudomandeln. Mit Annäherung an das Albitnest deren Karbonatinhalt durch körnigen Albit ersetzt. Bohrg. 11 — 13,25 m. Vergr. 120fach. Nicols +.

allem aber, im ganzen erfährt das Karbonat mengenmäßig gar keine Verminderung. Und weiter stellt man auch hier wiederum fest, daß die Albitkörner dort größer werden, wo dasselbe auch hinsichtlich der Karbonatindividuen der Fall ist. Im ganzen liegt also die größere Wahrscheinlichkeit bei der Annahme, daß ursprünglich ein Tuff von grundsätzlich analoger Beschaffenheit wie in den übrigen Proben vorgelegen habe und daß in erster Linie dieser durch postmagmatische Einwirkungen albitisiert und kalzitisiert wurde. Weiterhin greift dann die Albitisierung über auf die am wenigsten stabilen sphäroidischen Gebilde in den magmatischen Schlieren. Hier treten Karbonat und Albit gewissermaßen in einen Wettstreit miteinander. Vielleicht spielen auch lokale Differenzen in der Zusammensetzung der Glasbasis mit, aber sehr wahrscheinlich ist das nicht.

Indessen, ganz abgesehen vom Verlauf im einzelnen, als Beispiel einer Albitisierung unabhängig von präexistierendem Plagioklas verdient das Gestein unser Interesse dadurch, daß sich der neugebildete Albit weder vorhandenen Mineralformen anpaßt, noch Leistenform annimmt, sondern ein typisch panallotriomorph körniges Gemenge bildet, wie es sonst echten Apliten eigen ist. Die Ausbildung ist also grundverschieden von jener, die dem oft mit gleichzeitig kristallisiertem

Calcit oder Chlorit assoziierten und eindeutig einer Spätgeneration angehörenden Albit in einzelnen Weilburgiten des Lahngebiets eigen ist (vgl. [5] Abb. 18). Sie läßt im vorliegenden Fall darauf schließen, daß die Kristallisation unter Bedingungen erfolgte, die wohl der Keimbildung, nicht aber dem Kornwachstum günstig waren. Das weist auf einen späten, wahrscheinlich schon im festen Substrat verlaufenden Prozeß, bei dem das Substrat unter gleichzeitiger Na-Zufuhr mobilisiert wurde.

Im übrigen, und das verdient wohl auch im weiteren Rahmen Beachtung, unterliegen die Endprodukte schon auf geringe Entfernung verhältnismäßig starken Änderungen, was wohl nur mit lokalen Unterschieden im Ausgangsbestand zu erklären ist. Die Probe aus 13 m Tiefe derselben Bohrung ist äußerlich der aus 13,25 m Tiefe zum Verwechseln ähnlich, das mikroskopische Bild jedoch ist ein wesentlich anderes. In den magmatischen Schlieren fehlen nicht allein Leistenfeldspate, sondern auch sphäroidische Gebilde fast restlos. Während man aber einer „Mandel“ mit Calcit nur äußerst selten begegnet, schwimmen Kristallfragmente von Calcit in großer Zahl in dem bräunlichen Glas. Auch das Gestein im ganzen enthält reichlich Karbonat in grobkristalliner Form. Die körnigen Aggregate aus Albit + Calcit haben durch das Hinzukommen von Serizit in Form eines reichlichen Zwischengewebes eine Komplikation erfahren. In feinkörniger Ausbildung tritt Albit etwas mehr zurück, die durchschnittliche Gesamtmenge dürfte das jedoch nicht beeinträchtigen, da größere allotriomorphe Kristalle häufiger sind, stellenweise gesäumt mit Muscovitgirlanden, etwaige Risse zuweilen ausgefüllt mit einem Streifen von Muscovit. Außer magmatischen Schlieren und großen, stark kalzitisierten Alkalifeldspaten beweisen einzelne makroskopisch hervortretende Brocken fremder Gesteine die Tuffzugehörigkeit. Lokale Besonderheiten laufen im wesentlichen auf eine Verstärkung bzw. Vermehrung metasomatischer Wirkungen hinaus.

II. Allgemeine Betrachtungen.

Unsere Ausgangsfrage, ob eine differentielle Injektion oder Infiltration magmatischer Substanz in Tuffe und gewisse Sedimente *grundsätzlich* möglich ist, kann nach den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen kaum anders als in bejahendem Sinn beantwortet werden.

Die unzweideutigen chemischen Wirkungen auf den Tuffbestand und die Verbreitung teilweise verdauter Tuffreste im rein magmatogenen Medium haben die Existenz einer flüssigen Phase zur Voraussetzung. Auch die Umgrenzungsformen, mit denen sich der rein magmatische Anteil in den Tuff einfügt, entsprechen im allgemeinen durchaus nicht den eckigen oder gerundeten Gebilden niederfallender oder umgelagerter Aschen, auch sie bekunden vielmehr eine eigene, im Zustand der Substanz begründete Mobilität. Die Tiefenlage der injizierten Zone sowie der Verfestigungsgrad des von der Injizierung betroffenen Materials ist dabei im Prinzip zunächst ziemlich gleichgültig. Ungleich wichtiger ist die *stoffliche und gefügemäßige Eignung des Gesteins*. Die Verhältnisse sprechen im vorliegenden Fall für Oberflächennähe, aber im allgemeinen sind mögliche Tiefe und möglicher Verfestigungsgrad nur eine Frage des Verhältnisses zwischen Außendruck und Innenspannung. Lediglich eines möchte ich ausdrücklich ausschließen, nämlich die Deutung der Gesamttextur des Gesteins durch eine Vermischung submarinen

Sediments mit einem darüber hinfließenden Lavastrom (vgl. Abb. 1 und S. 18). Von allen Einzelercheinungen abgesehen wäre in solchem Fall doch ein wesentlich anderes Bild vom gegenseitigen Verband der beiden Gesteinselemente zu erwarten. Vor allem wäre es völlig unverständlich, wieso die verhältnismäßig schwachen, in die Tuffserie eingeschalteten zusammenhängenden Eruptivgesteinskörper von solcher Vermischung verschont bleiben konnten. Eigentlich müßten doch gerade diese vorzugsweise im Liegenden der miktitischen Zone befindlichen Anteile magmatischer Herkunft am stärksten hybridisiert sein, nicht jedoch, wie das tatsächlich der Fall ist, deren Hangendes.

Ein grundsätzlicher Fehler bei der Ablehnung der differentiellen Injektion scheint mir darin zu bestehen, daß man dabei das mehr oder weniger viskose Verhalten „normaler“ Magmen voraussetzt. Ich kann es auch in diesem Zusammenhang nicht unterlassen, auf die Ausführungen von BOWEN [1] hinzuweisen, die unsere vielfältige Unsicherheit bezüglich des Begriffes „Magma“ beleuchten und uns daran erinnern, daß wir es mit einer Reihe von Zuständen verschiedener Art und im einzelnen großer Variabilität zu tun haben. Meines Erachtens dürfen wir, ganz besonders bei Gesteinen wie den vorliegenden, nur von den Erscheinungen im speziellen Fall ausgehen und versuchen, auf dieser Basis eine Vorstellung von der Beschaffenheit *dieses* Magmas zu gewinnen. Das bedeutet, kurz gesagt, eine *umgekehrte Problemstellung*, ein Fragen nach der notwendigen oder wahrscheinlichen Beschaffenheit des wirksamen Schmelzflusses, der offensichtlich in wesentlichen Punkten verschieden war von einem Normalmagma, sagen wir einem solchen basaltischer Natur, und noch verschiedener von den im Laboratorium bisher vorwiegend studierten Schmelzen.

Das eine steht jedenfalls fest, daß eine zu differentieller Injektion befähigte Schmelze ein *Maximum an Mobilität* besessen haben muß, eine Mobilität, wie sie für eine normale silikatische höchstens im pneumatolytischen Bereich und bei hohem Gehalt an leichtflüchtigen Stoffen zu erwarten ist. Hinsichtlich des Zustandes des Magmas müssen also gewisse Voraussetzungen nicht minder erfüllt sein wie hinsichtlich der Beschaffenheit der injizierten Gesteine. Daß wir auf die im Lahngebiet so verbreiteten Magmatite weilburgitischen Charakters nunmehr auch im nördlichen Sauerland stoßen, ist immerhin bemerkenswert. Deutlicher noch als im Lahngebiet offenbart sich hier die Identität zwischen den geschlossenen Eruptivkörpern und dem Injektionsanteil. Wir sind also zu der Feststellung durchaus berechtigt, daß jene Voraussetzungen in der *Eigenart des weilburgitischen Magmas* verwirklicht waren.

Mag die Entwicklung der Weilburgite nun von einem allopegmagenen Magma ihren Ausgang nehmen [6] oder von einer modifizierten Restschmelze, ihre letzte, im jetzt eingenommenen Raum beginnende Entwicklungsphase erstreckte sich im wesentlichen über den hydrothermalen Bereich („Hydrothermale“). Lediglich das Anfangsstadium greift vielleicht noch in das pneumatolytische Gebiet über, liegt also jenseits der kritischen Temperatur des Wassers, das nach allgemeinem Dafürhalten den Hauptanteil an dem leichtflüchtigen Bestand ausmacht. In dieses Frühstadium dürfte auch die Injizierung gehören. Die Korrosion der Feldspatkristalle ist *ziemlich sicher nicht durch das liquide Magma* erfolgt, sondern durch die daraus frei werdende Gasphase. Vorher konnte die Stabilität der Feldspate nicht beeinträchtigt werden, da die im wesentlichen

gleich zusammengesetzten vom Magma bereits ausgeschiedenen oder sich noch ausscheidenden Feldspate mit diesem Magma im Gleichgewicht waren. Ich halte also die Gasphase für den eigentlichen Energieträger und Bahnbrecher beim Injizierungsprozeß sowohl wie für den korrodierenden Faktor gegenüber jenem Feldspat. Dafür spricht unter anderem die Feststellung, daß gelegentlich kleine Tuffetzen den größten Teil des Korrosionsraumes einnehmen (Abb. 5), der jedoch offenbar zuvor gebildet sein mußte, damit die Tuffpartikel vom Magma hineingetragen werden konnten.

Im Bereich der in die Tuffserie eingeschalteten Eruptivgesteine sind analoge Injektions- und Reaktionseffekte an eingeschlossene Karbonataggregate gebunden, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen ist. Sie liefern, zumal mit eigentümlichen Bildungen im Karbonatraum, einen weiteren Beweis dafür, daß der verändernde Einfluß tatsächlich vom Weiburgit ausgeht.

Unwillkürlich drängt sich die Frage auf, ob das Verhalten einer an leichtflüchtigen Stoffen reichen Schmelze nicht allgemein weitgehend durch die Beschaffenheit des jeweils durchwanderten Gesteinsmaterials bestimmt wird. Der Aufstieg schlechthin bedeutet eine Verminderung des Belastungsdrucks, schließt also die Möglichkeit der Abspaltung einer Gasphase in sich. Deren Innenspannung muß logischerweise herabgesetzt werden, wenn sie ein chemisch stark reaktionsfähiges oder ein physikalisch wenig kohärentes Gestein passiert. Im ganzen verläuft also die Entspannung nicht kontinuierlich. Wo die frei werdende Gasphase dagegen weder vermindert noch verteilt wird, d. h. wo sie sich unter einem wenig durchlässigen und reaktionsträgen Gesteinshorizont ansammelt, vermag sich die Innenspannung leichter zu explosiver paroxysmaler Wirkung zu steigern.

Vergleichen wir die Injektionserscheinungen in unseren Tuffen oder in den Schalsteinen mit denen in granitischen Gesteinen, dann besteht ein Unterschied insofern, als in den ersteren die gegenseitigen Abgrenzungen der beiden Bildungselemente sich im allgemeinen schärfer voneinander abheben, weniger diffus miteinander verwoben sind als in den letzteren. Das kann seinen Grund zum Teil darin haben, daß der Vorgang in geringerer Tiefe, d. h. unter anderen Bedingungen sich abspielte, zum Teil — und das möchte ich fast für das Wesentlichere halten — in der Beschaffenheit des aufnehmenden Materials. Nicht so sehr der absolute Verfestigungsgrad des Tuffs war in unserem Falle hierbei ausschlaggebend, sondern dessen *relative* Lockerheit gegenüber etwa dem zuvor vom Magma passierten Tonschiefer.

Erst im weiteren, an den vorwiegend mechanischen Vorgang anschließenden Verlauf traten alsdann Reaktionsvorgänge, Stoffwanderungen und Austauschprozesse in Aktion. Und hier war es *von den Bestandteilen des Tuffs offensichtlich vorzugsweise das Karbonat, das in die Vorgänge einbezogen wurde und an ihnen aktiv mitwirkte*. Inwieweit auch andere Tuffkomponenten das getan haben, entzieht sich unserer Beurteilung. Beim Karbonat jedoch drängt sich eine solche Beteiligung mit ihren verschiedenartigen und verschiedengradigen Wirkungseffekten dem Beobachter vielfältig auf, angefangen von der einfachen Umkristallisation, fortschreitend zu der mit Stoffwanderung verbundenen örtlichen Sammelkristallisation, sich steigernd in der Mobilisation sowie der strukturellen und chemischen Umprägung des magmatischen Erstarrungsrestes und in der teilweisen Resorption der Feldspatkristalle des Tuffbestandes.

Wie allerdings diese Wirkungen im Einzelnen bedingt gewesen und abgelaufen sind, läßt sich nur vermuten. Eines aber glaube ich feststellen zu dürfen. Was wir jetzt im Dünnschliff *nebeneinander* sehen, *kann nicht einem zeitlich eng begrenzten oder gar gleichzeitigen Geschehen entsprechen*. Wir unterliegen vielleicht allgemein zu leicht der Versuchung, auch zeitlich zusammenzufassen, was sich im jetzigen Zustand *nebeneinander* darbietet. Wenn wir auch, um nur eins zu nennen, den korrodierten Feldspat und die Eruptivgesteinsschliere stets räumlich kombiniert sehen, so verbieten doch die bereits genannten Gründe eine zeitliche Koinzidenz und eine direkte ursächliche Verknüpfung.

Versuchen wir, uns eine Vorstellung davon zu machen, wie etwa die Auflockerung des sedimentären Bestandes in Abb. 2 und Abb. 6, die Anreicherung des Karbonats in scharf lokalisierten Formgebilden (Abb. 5, Abb. 10), die häufige Wiederkehr ungewöhnlicher Strukturen im Übergangsbereich magmatisch-sedimentär (Abb. 1, Abb. 9), die Karbonateinwanderung in die Eruptivgesteinsbasis unter Anpassung an eine bereits okkult vorhandene sphäroidische Textur (Abb. 9, Abb. 10), das lokale Mitwirken des Karbonats noch während der magmatischen Kristallisationsphase (Abb. 9), wie also alle diese so verschiedenen Effekte zustande kommen konnten, dann läßt sich, wie mir scheint, die Annahme nicht umgehen, daß *zeitweilig karbonatisch-silikatische Lösungen* existierten, deren silikatischer Anteil im wesentlichen magmatischen Ursprungs war, deren CO_2 -Reichtum dagegen teils der Herdtiefe, teils dem Aufnahme-raum entstammte. Ich habe an früherer Stelle von einem Wettstreit von SiO_2 und CO_2 gesprochen und möchte hier fast noch einen Schritt weiter gehen und behaupten, daß in dem für die Mehrzahl der beschriebenen Erscheinungen maßgeblichen Stadium das Schwergewicht nach der Seite der CO_2 -haltigen Lösungen tendierte. Anders wäre kaum zu verstehen, daß es nirgends, auch nicht in den auf S. 26 erwähnten Reaktionsgebilden, zur Wollastonitbildung gekommen ist. Nach den Versuchen von GILLINGHAM [2] wäre eine solche beim Einwirken einer SiO_2 -haltigen Dampfphase auf einen aus CaCO_3 bestehenden „Kollektor“ bei 405°C zu erwarten. Daß sie nicht erfolgt ist, spricht für solchen CO_2 -Überschuß, da nach GILLINGHAM hohe CO_2 -Konzentration die Wollastonitbildung verhindert.

Andererseits haben die von GILLINGHAM angestellten Untersuchungen neuere Versuche von WYART [9] bestätigt, wonach K_2CO_3 in einer H_2O -Dampfphase zwischen 350 und 425° löslich ist, nicht dagegen Na_2CO_3 , und J. JUNG [3] hat auf dieser Basis alkalimetasomatische Erscheinungen im Feldspatbestand von Gneisen im Gebiet der oberen Dordogne gedeutet. Im Hinblick auf die Verdrängung des Karbonats in den sphäroidischen Gebilden durch körnigen Albit können wir also nur schließen, daß dieser Vorgang dem Existenzgebiet hydrothermalen Lösungen angehört. Allerdings beobachten wir im gleichen Gestein daneben den umgekehrten Prozeß, d. h. die eindeutige Verdrängung der Alkalifeldspate des Tuffs durch Karbonat. Es mag sein, daß hierbei ein gewisser Kaligehalt mitspricht. Aber mehr noch scheint es mir auf eine weitgehende Abhängigkeit vom *Zeitfaktor* hinzuweisen. Gewiß variierten auch die örtlichen Verhältnisse beträchtlich, aber das kann nicht wohl geltend gemacht werden im vorliegenden Fall, wo ein und derselbe Dünnschliff beide Phänomene *nebeneinander* zeigt. Auffallend ist schließlich, daß keinerlei Beobachtungen auf eine etwaige SiO_2 -Zufuhr hinweisen, wie das im Lahngebiet der Fall ist. Doch mag solches auch an der beschränkten Beobachtungsgrundlage liegen.

Bei Erscheinungen wie der beobachteten Feldspatkorrosion, die vermutlich auf relativ früh wirksam gewordene Gasbildung zurückgeht, bleibt außerdem folgendes zu erwägen. Es deutet nichts darauf hin, daß sich das weilburgitische von anderen Magmen hinsichtlich des *Charakters* der leichtflüchtigen Stoffe unterscheidet. Auch hinsichtlich der Menge liegt das Besondere vielleicht nur darin, daß sie zu einem großen Teil im Gestein festgehalten wurden oder, im speziellen Fall noch wahrscheinlicher, daß solche aus einer außerhalb gelegenen Quelle (Diabasmagma) durch Einwanderung in das bereits teilweise erstarrte Magma beigesteuert wurden [5]. Die H_2O -Phase ist wohl die dominierende, aber höchstwahrscheinlich nicht die einzige. Wenn dem so ist, dann muß auch die gesetzmäßige Änderung der Gasphasen in der magmatischen Entwicklung gelten, wie wir sie für den hier im wesentlichen in Betracht kommenden Zustandsbereich bei den tätigen Vulkanen kennen. Das heißt es ist anzunehmen, daß vor der H_2O -Phase oder gegebenenfalls neben der H_2O -Phase solche von anderem spezifischem, beispielsweise saurem Charakter existiert und dann im höheren Gesteinsniveau ihre Spuren hinterlassen haben. Saure Dämpfe etwa mußten beim Passieren des karbonatreichen Tuffhorizonts ihren sauren Charakter teilweise einbüßen. Infolge der herrschenden SiO_2 -Untersättigung und eines steigenden CO_2 -Zustroms konnte es erneut zur Karbonatbildung kommen. Aber es war nicht das Karbonat allein, das dem Einfluß jener älteren Gasphasen ausgesetzt war, zumindest vorübergehend waren dies ebenso die übrigen Komponenten. Damit soll nur angedeutet werden, wie komplex die Vorgänge verlaufen mußten oder verlaufen konnten innerhalb so heterogen zusammengesetzter Krustenteile wie im vorliegenden Fall, wie zeitbedingt sie im einzelnen waren und wie viel Unsicherheit allen Aussagen darüber heute noch anhaftet.

Der Versuch einer Interpretation des natürlichen Erscheinungskomplexes an Hand der bisherigen experimentellen Forschungsergebnisse ist in dem fraglichen Zustandsbereich weit lückenhafter als im liquidmagmatischen. Um so größeres Gewicht gewinnt unter diesen Umständen das der Beobachtung Zugängliche. Die vorliegende Untersuchung hatte dies vor allem im Auge und es erschien mir nicht unwesentlich, die Beobachtungen in den tektonisch beanspruchten Schalesteinen im tektonisch nicht beanspruchten Material bestätigt zu finden. *Der Bewegungsvorgang mag eine differentielle Injektion begünstigt haben, eine absolute Voraussetzung ist er nicht.*

Literatur.

- [1] BOWEN, N. L.: Magmas. Bull. geol. Soc. America Bd. 58 (1947) S. 263. — [2] GILLINGHAM, T. E.: The solubility and transfer of silica and other non-volatiles in steam. Econ. Geol. Bd. 43 (1948) S. 241. — [3] JUNG, J.: Les gneiss ocellés de Bort-les-Orgues (Corrèze). Contribution à l'étude de la métasomatose alcaline. Annales Hébert et Haug Bd. 7 (1949) S. 223. Libre Jubilaire CHARLES JACOB. — [4] KEGEL, W.: Geologie der Dillmulde. Abh. preuß. Geol. Landesanst., N. F., H. 160 (1934). — [5] LEHMANN, E.: Eruptivgesteine und Eisenerze im Mittel- und Oberdevon der Lahnmulde. Wetzlar 1940. — [6] Lehmann, E.: Das Keratophyr-Weilburgit-Problem. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 2 (1949) S. 1. — [7] LEHMANN, E.: Zum Thema Magmagestein und Magma. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 2 (1950) S. 383. — [8] WOLFF, F. v.: Der Vulkanismus. Bd. I. Stuttgart 1914. — [9] WYART, J.: Solubilité de la potasse dans la vapeur d'eau et cristallisation de la silice amorphe. Bull. Soc. franç. Minéral. Bd. 70 (1947) S. 325.

Prof. Dr. EMIL LEHMANN, (16) Gießen, Südanlage 14.

Zur Geochemie des Fluors*.

Von

H. BORCHERT, Clausthal.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 15. März 1951.)

I. Einführung.

Das Kernstück der folgenden kleinen Untersuchung bildet die übersichtliche Darstellung von Abb. 1. Damit sei auch von vornherein betont, daß keine neuen Zahlenwerte bestimmt worden sind, sondern daß wesentlich nur geochemische Zusammenhänge schärfer herausgestellt werden sollen.

Ganz kurz möge der heutige Stand der Untersuchungen historisch entwickelt werden. F. W. CLARKE (1920) schätzte den durchschnittlichen Fluorgehalt der Erdkruste auf 0,02%. Im Jahre 1924 wurde dieser Wert von CLARKE und WASHINGTON auf 0,03% erhöht auf der Basis, daß der F-Gehalt der Gesteine wesentlich im Apatit enthalten ist und daß der F-Gehalt $\frac{1}{10}$ der Phosphorsäure ausmacht. Demgegenüber betont E. TRÖGER (1935), daß die Gehalte in Mafiten der Hauptkristallisation (Augit, Hornblende, Biotit, Muscovit, Turmalin) zu wenig beachtet werden und tatsächlich ebenso wichtig sind wie diejenigen im Apatit; Fluor ist nach TRÖGER am Aufbau der Gesteine bei weitem stärker beteiligt als Chlor, das bekanntlich eine Clarke-Zahl von 0,48% hat.

Eine gewisse Bestätigung dieser Tatsachen brachten bereits die umfangreichen Neubestimmungen von E. S. SHEPHERD (1938, 1940). Der Durchschnitt der Erup-tivgesteine wird dennoch von SHEPHERD nur mit 0,04% angegeben, wobei aber insbesondere die Alkaligesteine höhere Gehalte aufweisen. E. S. SEPHERD betont, daß die F-Gehalte nicht mit den P-Gehalten wachsen, so daß Apatit nicht als Hauptträger des Fluors angesprochen werden kann. Erhärtet und präzisiert wurden diese Feststellungen durch T. F. W. BARTH und B. BRUN (1945) an den milde alkalischen Tiefengesteinen des Oslo-Gebietes. Kjelsäsite, Lardalite und Nordmarkite zeigen hier F-Werte um 0,09%. Die jüngeren Glieder der Oslo-Serie (Granite, Nordmarkite, Ekerite) sind tatsächlich Apatit-frei und haben ihre hohen F-Gehalte in Biotit und Hornblende. Dagegen herrscht in den grobkörnigen Kauaiiten, den sog. Oslo-Essexiten, die als Zufuhrkanäle der ausgedehnten Basaltdecken aufgefaßt werden, ein Verhältnis von $F:P = 1:10$, womit demonstriert wird, daß in diesem Falle wirklich Apatit der Träger des Fluorgehaltes ist¹.

* Herrn Professor Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung des 75. Lebensjahre. zugeeignet.

¹ Herr Dr. S. KORITNIG hatte die große Freundlichkeit, mir sein bisher unveröffentlichtes Manuskript „Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor“ zur Einsicht zu überlassen, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Nach den Bestimmungen von S. KORITNIG kann man durchschnittlich 1 Teil Fluor auf 12 Teile P_2O_5 rechnen, doch kann dies Werteverhältnis in vielen Fällen auf $\frac{1}{20}$ der Phosphorsäure sinken. Über die quantitative Verteilung des Fluors auf die verschiedenen Trägerminerale bringt Herr Dr. KORITNIG zahlreiche hochinteressante Daten, auf die im einzelnen jedoch nicht vorgegriffen werden soll.

Die höheren F.-Gehalte von Alkaligesteinen sind übrigens auch schon von E. TRÖGER (1935) herausgestellt worden mit folgenden Durchschnittswerten: Eläolithsyenite 0,08; Theralithe 0,05; Essexite 0,08; Malignite und Shonkinite 0,15; Ijolithe 0,10; Turjaite 0,10; die höheren Werte zeigen sich auch in der syenitisch-monzonitischen Gruppe mit Alkalisyenit 0,06; Kalkalkalisyenit 0,08; Monzonite 0,10; Mangerite 0,10; Lusitanite 0,15% F.

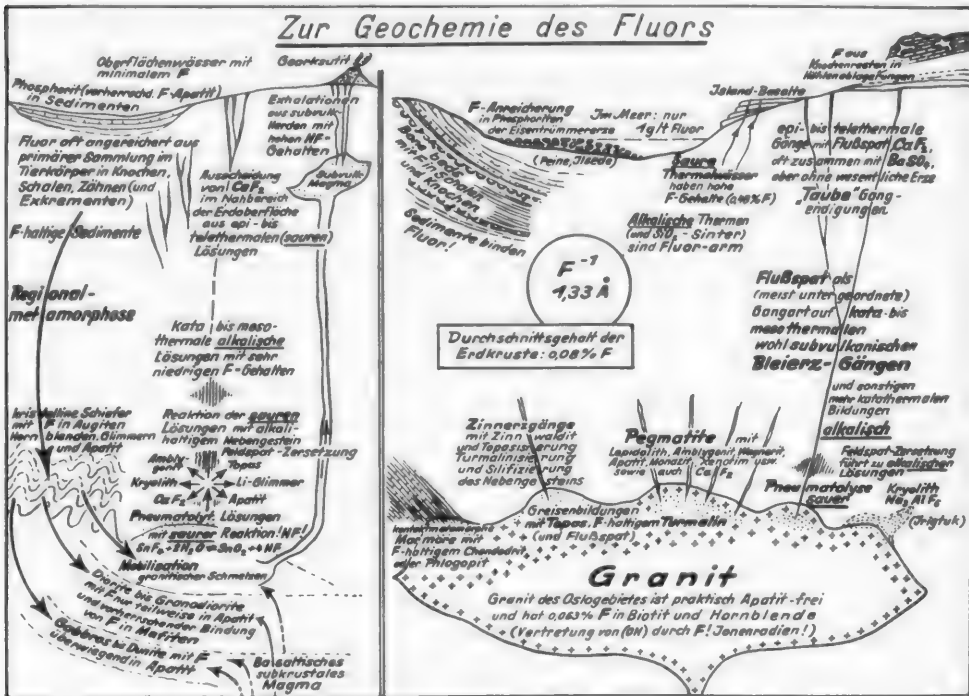


Abb. 1. Vorkommen und Kreislauf des Fluors.

In einem Vortrag vor der amerikanischen Mineralogical Society im Dezember 1946 hat B. WASSERSTEIN laut T. F. W. BARTH (1947) mitgeteilt, daß Granite und präkambrische Gneise einen Durchschnitt von 0,08 % F aufweisen. Da solche Gesteine in der Erdkruste um das 20fache gegenüber anderen Gesteinstypen vorherrschen, wird dieser Wert mit dem Gesamtdurchschnitt der Erdkruste gleichgesetzt und hervorgehoben, daß in Atomprozenten das Fluor sogar 3mal häufiger ist als Chlor.

Eine Übersicht der wichtigsten Daten in Verbindung mit einem kleinen Strichschema über den Kreislauf des Fluors gibt T. F. W. BARTH (1947). — Alle oben genannten Arbeiten haben bei der Ausführung von Abb. 1, die im folgenden näher erläutert wird, Pate gestanden.

II. Fluor in magmatischer Perspektive.

Das Fluor ist ein Element, bei dem sich sehr schön die „zur Zeit vorherrschende Lehrmeinung“ (rechter Teil der Abbildung) mit der im Werden begriffenen neueren Auffassung des geochemischen Geschehens (links) vergleichen läßt.

Die stets verbindliche kristallchemische Grundlage ist durch die Tatsache gekennzeichnet, daß einwertiges Fluor mit einem Ionenradius 1,33 Å fast den gleichen Raumbedarf hat wie zweiwertiger Sauerstoff mit 1,32 Å. So erscheint das Fluor überwiegend „dispers“ und getarnt in den Mineralien der Erdkruste, die rein volumenmäßig ja bekanntlich aus über 92% Sauerstoff besteht. Der gleiche Platzbedarf des Fluors kommt aber wesentlich nur dann zum Tragen, wenn gleichzeitig der Valenzausgleich im Kristallgebäude keine Schwierigkeiten macht, d. h. wenn Fluor einwertige Hydroxyl-Ionen vertreten kann. So erklären sich die F-Gehalte in den 3 Hauptgruppen von F-Trägern 1. Apatit; 2. Hornblende, Biotit, Muscovit; 3. Lithionglimmer, Topas, Amblygonit usw.

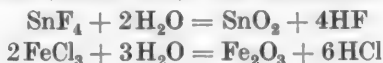
Nicht ohne weiteres erklärlich erscheinen hierdurch die F-Gehalte von Augiten, die häufig zwischen 0,01 und 0,1% F aufweisen.

Geochemisch ist von ausschlaggebender Bedeutung, daß das Fluor zahlreiche leichtflüchtige und leichtlösliche Verbindungen bildet wie insbesondere HF. Dadurch wird verständlich, daß allgemein die Gesteine, die wesentlich aus Frühkristallisationsmineralien aufgebaut werden (Peridotite, Pyroxenite, Anorthosite) arm an Fluor sind. In diesen Gesteinen könnte wesentlich nur accessorischer Apatit als Fluorträger auftreten und die Gehalte erreichen höchstens 0,04%. In den basischen Gesteinen überwiegt im übrigen im Apatit das Chlor gegenüber dem Fluor. Erst wenn durch fraktionierte Kristallisation eine Anreicherung leichtflüchtiger Bestandteile in der verbleibenden Schmelze eingetreten ist, so daß Hornblendes und Glimmer auskristallisieren, gewinnt in der Hauptkristallisation der Ersatz von OH-Gruppen durch F zunehmende Bedeutung. Dem entspricht nach E. TRÖGER (1935) die F-Zunahme in der Hauptreihe von den Dioriten (0,02) und Quarz- und Granodioriten (0,02) zu den Alkalikalk- und Alkaligraniten mit 0,05% F. Gelegentlich kann hierbei der F-Gehalt ausschließlich in Hornblendes und Glimmern stecken wie nach T. F. W. BARTH (1935, S. 423) im Oslo-Granit, während vielfach sonst Apatit mit wirksam bleibt.

Die Mengen und die Verteilungsquotienten des Fluors in den Eruptivgesteinen sind durch die grundlegenden Untersuchungen von S. KORITNIG entscheidend verbessert und präzisiert worden. Sehr charakteristisch ist nach TRÖGER (1935, S. 302) die Abnahme der F-Gehalte in Aplitgraniten (0,02) und Peraziditen, die nur Spuren von Fluor aufweisen; hier fehlen jegliche F-Fängermineralien.

Dafür zeigt sich die tatsächlich starke F-Anreicherung in den letzten Restschmelzen in zahlreichen pneumatolytischen Mineralbildungen, deren wichtigste Typen mit ihren jeweiligen Fluorträgern in dem Diagramm wohl hinreichend charakterisiert sind, so daß sich eine nähere textliche Erläuterung erübrigt.

Geochemisch wichtig ist jedoch, daß tatsächlich die Flußsäure HF in erster Linie für den sauren Charakter der fluiden Restschmelzen und Lösungen verantwortlich zu machen ist (neben HCl). Die bekannten Umsetzungen



erläutern die Bildung der Zinnstein-Lagerstätten und kontaktpneumatolytischen Eisenerze ebenso wie die Intensität der Zersetzungserscheinungen durch freie HF und HCl bei den mancherlei Abarten der „Greisenbildung“¹. Sie erläutern aber

¹ Die starke Fluoranreicherung in Greisenbildungen wird durch mehrere Neubestimmungen von Herrn Dr. S. KORITNIG ausgezeichnet belegt.

auch die Intensität der Umwandlungen im Nebengestein pneumatolytischer Erzgänge. Es muß durch Zersetzung der Feldspäte (als mengenmäßig ausschlaggebenden Mineralien) *sehr viel* freie Flußsäure gebunden werden, bis sich durch Auslaugen der Alkalien der alkalische Charakter der gewöhnlichen hydrothermalen Lösungen sulfidischer Erzgänge entwickeln kann.

F-Mineralien einschließlich Flußspat kommen in ausgesprochen plutonischen Lagerstättentypen wesentlich nur perimagmatisch vor. Sehr flache Druck- und Temperaturgefälle lassen den Lösungen in unmittelbarer Nachbarschaft des Plutons Raum und Zeit genug für die Neutralisation, so daß die alkalischen Thermen unter katathermalen Bedingungen bereits so F-arm geworden sind, daß Flußspat oder irgendwelche sonstigen F-Mineralien hier schon keine Rolle mehr spielen.

Es sei hier daran erinnert, daß sich mehrfach alkalische Thermen als sehr F-arm erwiesen haben (während die SiO_2 -Löslichkeit ja stark mit wachsendem pH -Wert ansteigt), im Gegensatz zu sauren Thermalwässern mit Gehalten bis zu 0,48% Fluor. T. F. W. BARTH (1947, S. 423) hat für das Untersuchungsbeispiel Island wahrscheinlich gemacht, daß der saure Charakter der Thermen und deren hoher F-Gehalt mit Oxydationserscheinungen — Vermischung mit meteorischen Wässern — in Verbindung zu bringen ist.

In diesem Zusammenhang darf die Tatsache, daß wesentliche Flußspatführung, insbesondere von Bleierzgängen, vorherrschend nur unter subvulkanischen Bildungsbedingungen beobachtet wird, wohl folgendermaßen erklärt werden: Bei steilen Druck- und Temperaturgefällen vollzieht sich die Neutralisation der sauren magmatischen Lösungen und damit die Fluorausfällung nicht nur unmittelbar in Herdnähe, sondern teilweise erst kata- bis mesothermalen Bereich.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die Haupttypen der wirtschaftlich bedeutsamsten Fluorlagerstätten, nämlich die epi- bis telethermalen Flußspatgänge physikalisch-chemisch aus rein magmatischer Perspektive sehr schwer zu verstehen sind. Es ist auf dieser Grundlage nämlich nicht einzusehen, wo der F-Gehalt dieser „tauben Endigung der Erzgänge“ herkommen soll. Es ist bekannt, daß die Lösungen solcher Mineralerzgänge vielfach sauer reagiert haben müssen (Schwerspat-Manganoxyd-Paragenese) und daß diese saure Reaktion durch Beteiligung sauerstoffhaltiger Sickerwässer zustande gekommen ist. Rein aszendente Lösungen können unter plutonischen Bedingungen keine irgendwie wesentlichen F-Mengen über den weiten Bereich der kata- bis mesothermalen Bedingungen mit ihrem vorherrschend alkalischen Charakter der Lösung hinweg tragen. Es bleibt kein anderer Ausweg als die Folgerung, daß die Flußspat-Schwerspatgänge nicht nur die saure Reaktion ihrer Lösungen durch sauerstoffhaltige Sickerwässer erhalten haben, sondern, daß auch das Fluor selbst erst durch solche Wässer aus dem durchsickerten Nebengestein aufgenommen worden ist. Die erdoberflächennahen epi- bis telethermalen Flußspatgänge müssen also wohl *lateralsekretionär* erklärt werden (wobei allerdings keineswegs immer das unmittelbare Nebengestein für die Herkunft und Auslaugung verantwortlich gemacht werden muß).

Die Möglichkeit solcher Fluormobilisierung wird durch eine systematische Untersuchung eines Bodenprofils über Brockengranit ausgezeichnet belegt; S. KORITNIG fand hierbei, daß der Gehalt von 0,086% F im frischen Gestein in 5 m Tiefe bei allerdings schon starker Zermürbung des Granits auf nur 0,004% F

gesunken war, während der Waldboden in 0,3 m Tiefe einen schwachen Anstieg auf 0,005 % F erkennen läßt.

III. Fluor im sedimentären Kreislauf.

Herr Dr. W. MASSANTE vom Gmelin-Institut in Clausthal hatte die große Freundlichkeit, mich auf zahlreiche Literaturstellen betreffend des Vorkommens von Fluor in der Biosphäre und in den Böden hinzuweisen. Nach S. W. SOUCI (1939) nehmen die Pflanzen nur sehr geringe F-Mengen auf, die gewöhnlich zwischen 0,2 und 0,8 g/t F in der Trockensubstanz liegen. Selbst auf F-reichen Böden mit 137 g/t F in der Oberschicht und 172 g/t F in der Unterschicht finden sich nach W. O. ROBINSON und G. EDGINGTON (1946) in blühenden Luzern nur 2,1 g/t, in Kohlköpfen 3,4 g/t, in Kopfsalat 11,3 g/t, im Spinat 28,3 g/t und in jungen Trieben von Scharlachbeeren allerdings 42,3 g/t Fluor in der Trockensubstanz.

Als durchschnittlichen F-Gehalt in Böden gibt L. A. STEINKOENIG (1919) 300 g/t F an und läßt dabei die Möglichkeit offen, daß in Böden mit größeren Glimmergehalten noch größere Fluormengen vorhanden sein können. W. H. MACINTIRE, S. H. WINTERBERG, J. G. THOMSON und B. W. HATCHER (1942) fanden in normalen Böden 80—141—338 g/t Fluor; W. O. ROBINSON und G. EDGINGTON (l. c.) bestimmten Spuren —292—7070 g/t. Von G. D. GEMMEL (1946) wurden in Neuseeland als Grenzwerte in einem podsoligen Grobsand 68 g/t F und in einem tonigen Rendzinaboden 540 g/t F gefunden. Nach W. MACHLE, E. W. SCOTT und E. J. LARGENT (1942) können Böden bis 6000 g/t Fluorid enthalten.

Im allgemeinen wächst nach W. O. ROBINSON und G. EDGINGTON (l. c.) der F-Gehalt des Bodens mit der Tiefe, in einem Lehm Boden aus Virginia z. B. von 207 über 287 auf 1305 g/t, in einem anderen von 170 über 250 auf 380 g/t Fluor. Die Kolloidfraktion des Bodens hat einen höheren F-Gehalt als der ganze Boden mit Werten von 184 und 390 g/t F gegenüber der Kolloidfraktion mit 831 und 850 g/t F. Hieraus wird sicher mit Recht geschlossen, daß das Fluor des Bodens hauptsächlich in sekundären Tonmineralien steckt und nicht so sehr in dem stets auch vorhandenen Apatit enthalten ist. Nach W. H. MACINTIRE und Mitarbeitern (l. c.) soll das Fluor unter humiden Bedingungen wesentlich in Form von CaF_2 vorhanden sein, eine Form, in die die anderen F-Formen schnell übergehen sollen.

Sehr wenig geklärt ist, warum das Meerwasser nur 1,4 g/t Fluor enthält. Eine Gegenüberstellung von T. F. W. BARTH (1947, S. 422) besagt, daß bei einem Durchschnittsgehalt der Gesteine von 0,08 % = 800 g/t Fluor dem Meerwasser durch die Verwitterung 480 g/t zugeführt sein sollten. Das steht in krassem Gegensatz zu der Chlorbilanz. Die Gesteine enthalten durchschnittlich 480 g/t Chlor; die Verwitterung im Laufe der geologischen Zeiträume sollte 290 g/t dem Ozeanwasser zugeführt haben; tatsächlich darin sind aber 19300 g/t Chlor, also das 666fache. Das zwingt zu dem Schluß, daß den Ozeanen 1. durch die „Pneumatosphäre“ (A. RITTMANN, 1948), 2. durch vulkanische Exhalationen vielfache Chlormengen zugetragen worden sind, während der Verwitterungsanteil demgegenüber fast verschwindend wirkt.

Selbst wenn diese Rechnung im Ansatz vielleicht noch Fehler enthält, ist doch zunächst klar, daß das Fluor aus pneumatolytischen Quellen etwa den

gleichen Rang haben sollte wie das Chlor. Sicher ist also, daß der laufende Entzug von Fluor aus dem Meerwasser gewaltig sein muß. Wahrscheinlich kommt außerdem hinzu, daß die Mobilisation von Fluor im Rahmen der Verwitterungsprozesse um Größenordnungen schwieriger ist als beim Chlor.

1,4 g/t sind immerhin noch die 700fache Menge des im Meerwasser enthaltenen Eisens, so daß H. WATTENBERG (1942) zu dem Ergebnis geführt wurde, daß das Eisen als Fluorid im Meerwasser enthalten sein müsse.

Über die Art der tatsächlichen Bindung des Fluors in Sedimenten ist ziemlich wenig bekannt. Adsorptionsprozesse sollten auch bei feinsten tonigen Sedimenten kaum eine wesentliche Rolle spielen können. Ein bedeutsamer Anteil dürfte dagegen in *Verwitterungsrestmineralien* (Glimmer) und aus den gleichen kristallchemischen Gründen in *Verwitterungsneubildungen* (Tonmineralien) stecken¹.

Altbekannt und entsprechend zur Darstellung gebracht ist dagegen die wichtige Rolle, welche das Fluor in den Skeletten und besonders auch den Zähnen tierischer Organismen spielt. Durchschnittlich enthält die Knochensubstanz nach C. W. CORRENS (1949, S. 236) 14,7% Phosphor und das entsprechende Ca-Phosphat ist ein „Hydroxylapatit“, in dem wesentlich mehr Fluor als Chlor beteiligt ist. Sehr bedeutsam ist in diesem Zusammenhang der von R. KLEMENT (1935) geführte Nachweis, daß die anorganische Knochensubstanz der im Meer lebenden oder dorthin ihre Nahrung beziehenden Tiere einen wesentlich höheren F-Gehalt aufweist als die von Land- und Süßwassertieren, die Werte liegen zum Teil um eine Zehnerpotenz höher. So reichert sich Fluor stets dort an, wo sich Hartschalen — in früheren geologischen Epochen mit noch wesentlich stärkerer Beteiligung von Ca-Phosphat gegenüber Ca-Carbonat — und Knochen ansammeln. Auf dem Festland kennen wir solche Knochenansammlungen in Höhlenablagerungen. Im marinen Bereich spielen die bone beds und Lesedecken von Phosphoriten eine ungleich bedeutsamere Rolle.

Die wichtigsten bone beds dürften durch submarine Aufarbeitung noch unverfestigter Sedimente gebildet sein (Schichtlücken!). Andere bone beds sind im Gefolge mariner Transgressionen entstanden; dieser Typus wieder leitet über zu den Phosphorit-Einlagerungen in Eisentrümmererzen vom Typus Peine. Das reiche Tierleben im Flachmeer dürfte hier für die Phosphatanreicherung und damit auch für diejenige des Fluors entscheidend beteiligt gewesen sein.

Geochemisch wichtig ist, daß die Phosphate von Curaçao und von den Weihnachtsinseln nach K. D. JACOB, D. S. REYNOLDS und H. L. MARSHALL (1936) 0,4—1,3% F enthalten, während diejenigen der Vereinigten Staaten und Nordafrikas sogar Fluorgehalte von 3,1—4,2% aufweisen; hierbei zeigen die Phosphate 12—52% mehr Fluor als der theoretischen Fluorapatitformel entspricht.

IV. Metamorpher Zyklus, Hinweise zur Geochemie des Fluors in neuer Sicht.

Neue Arbeiten von H. BORCHERT (1951) sowie H. BORCHERT und E. TRÖGER (1951) haben zur Erhärtung der Auffassung beigetragen, daß die weitaus überwiegende Menge der sauren Eruptiva (Granodiorite bis Granite) nicht im strengen

¹ Die empfindliche Lücke unserer Kenntnisse über Menge und Verteilung des Fluors in Sedimenten einschließlich der ozeanen Salzlagerstätten ist durch die demnächst erscheinenden Untersuchungen von S. KORITNIG grundlegend aufgeklärt und geschlossen worden.

Sinne juvenil sind, sondern aus der Wiederaufschmelzung von Sedimenten hervorgegangen sind. Der magmatische Anteil des orogenen Geschehens in den Geosynklinalen zeigt nun einen sehr wesentlichen Anteil von wohl juvenilen basaltischen Intrusionen, deren Differentiation betreffs der Verteilung des Fluors durchaus im klassischen Sinn der herrschenden Lehrmeinung auf dem linken Teil der Abbildung durch die von rechts unten kommenden Pfeile angedeutet ist (wozu einige nähere Erläuterungen bereits oben gegeben worden sind).

Die Hauptmasse der sauren Eruptiva der großen Orogene dagegen dürften palingene Magmen sein, die während der Geosynklinalphase aus *den* Gebieten kristalliner Schiefer ausgeschmolzen wurden, die im Rahmen der Großgrabenbildung in Regionen unter 20 km Tiefe versenkt wurden. Die nähere Begründung dieser Aussagen ist in den oben angeführten Arbeiten versucht worden.

In dieser Perspektive bleibt die Ansammlung von Fluor in Sedimenten zunächst gänzlich unberührt. Aus Verwitterungsrestmineralien (Glimmer, ganz untergeordnet auch Hornblenden usw.), Verwitterungsneubildungen (Tonmineralien) sowie primären Anreicherungen in Knochen, Schalen, Zähnen und Exkrementen entstehen F-haltige Sedimente. Je nach den Anteilen von Phosphorit oder den Glimmer- und Tonmineralien wird das Verhalten bei der Diagenese und Metamorphose verschieden sein. Davon wird auch entscheidend abhängen, ob und in welchem Ausmaß das Fluor in sauren Lösungen in Erdoberflächennähe mobilisiert werden kann, um zur Entstehung von Flußspatgängen zu führen.

Einzelheiten des Verhaltens vom Fluor bei der regional- und dynamometamorphen Bildung epi-, meso- und katazonalen kristalliner Schiefer bedürften einer besonderen Untersuchung mit möglichst vielen neuen mineralchemischen Bestimmungen. Hier wird noch sehr viel Detailarbeit zu leisten sein, wenn man aufklären will, ob der phosphatgebundene F-Anteil auch bei der Metamorphose vorherrschend phosphatgebunden bleibt und ob gleiches auch für den silikatgebundenen Anteil gilt, wenn sich Restglimmer und Tonmineralien wieder in Glimmer, Hornblenden usw. umwandeln.

Die Produkte der Ultrametamorphose, der Wiederaufschmelzungsprozesse, können wir heute immer noch am besten nach den bedeutsamsten Mobilisationsprodukten selbst, den granodioritischen bis granitischen Magmen, beurteilen. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bevorzugt von den Schmelzen aufgenommen und deren Geschichte bei der Intrusion in höhere Teile der Erdkruste kann sich selbstverständlich nicht wesentlich unterscheiden von der klassischen Lehrmeinung, die mit juvenilen Schmelzen und dem Verhalten der Systeme bei abnehmenden Temperaturen rechnet. Auch die Druckabhängigkeiten sind gesichertes Forschungsgut, das durch neuere Untersuchungen von R. W. GORANSON (1937) nur schon etwas besser präzisiert worden ist. Wesentlich ist die starke Entbindung flüchtiger Bestandteile unter subvulkanischen Bedingungen bei weniger als 5 km Krustentiefe, wobei die heißesten Exhalationen — von Magmenherden sehr dicht unter der Erdoberfläche — am reichsten an HF zu sein pflegen. Anmerkungsweise sei in diesem Zusammenhang nur noch auf die Bildung von Gearksutit am Krater von Vulkano hingewiesen.

Bei allen diesen Gedankengängen in altvertrauten klassischen Bahnen könnte man fragen, was denn von der neuen Sicht überhaupt bleibt. Demgegenüber muß wesentlich auf die Verschiedenartigkeit der Grundvorstellungen hingewiesen

werden, die auf der Abbildung zum Ausdruck zu bringen versucht ist. Mindestens als wissenschaftliche Frage ist nicht gleichgültig, ob die $2 \cdot 10^5$ t HF, die jährlich aus dem Tal der 10000 Dämpfe in die Atmosphäre rauchen, aus dem Erdinnern stammen, oder ob diese Fluoratomer früher schon einmal vom Licht der Sonne getroffen worden sind. Auch diese Frage wird sich eines Tages mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit entscheiden lassen.

Literatur.

BARTH, T. F. W.: On the geochemical cycle of Fluorine. *J. Geology*. Bd. 55 (1947) S. 420—426. — BARTH, T. F. W., u. B. BRUNN: *Norske Vidensk. Akad. Skr.* Nr. 8 (1945) S. 5. — BORCHERT, H.: Die Zonengliederung der Mineralparagenesen in der Erdkruste. *Geol. Rdsch.* Bd. 39 (1951) H. 2. — BORCHERT, H., u. E. TRÖGER: Zur Gliederung der Erdkruste nach geophysikalischen und petrologischen Gesichtspunkten. *Gerlands Beitr. Geophysik* Bd. 62 (1951) H. 2. — CLARKE, F. W.: *Data of Geochemistry*. U. S. Geol. Surv. Bull. Nr. 695 (1920). — CLARKE, F. W., and H. S. WASHINGTON: *Data of Geochemistry*. U. S. Geol. Surv. P. P. Nr. 127 (1924). — CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie, S. 236. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — GEMMEL, G. D.: *New Zealand J. Sci. Technol.*, Sect. B Bd. 27 (1946) S. 302. — GORANSON, R. W.: Silicate-water systems. *Amer. Mineralogist* Bd. 22 (1937) S. 485. — JACOB, K. D., D. S. REYNOLDS and H. L. MARSHALL: Phosphate Fertilizers by Calcination Process — Volatilization of Fluorine from Phosphate Rock at High Temperatures. *Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng., Techn. Publ.* (1936) S. 695. — MACHLE, W., E. W. SCOTT and E. J. LARGENT: *Ind. Med.* Bd. 11 (1942) S. 288. — MACINTIRE, W. H., S. H. WINTERBERG, J. G. THOMPSON and B. W. HATCHER: *Ind. Eng. Chem.* Bd. 34 (1942) S. 1469. — KORITNIG, S.: Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. Bisher unveröffentlichtes Manuskript¹. — RITTMANN, A.: Zur geochemischen Entwicklung der prägeologischen Lithosphäre. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., Niggli-Festband* (1948) S. 36. — ROBINSON, W. O., und G. EDGINGTON: Fluorine in Soils. *Soil Sci.* Bd. 61 (1946) S. 341. — SHEPHERD, E. S.: The gases in rocks and some related problems. *Amer. J. Sci. A* Bd. 35 (1938) S. 311. — Note on the Fluorine content of rocks and ocean-bottom samples. *Amer. J. Sci.* Bd. 238 (1940) S. 117. — SOUCI, S. W.: *Balneologie*, Bd. 6 (1939) S. 501. — STEINKOENIG, L. A.: *Ind. Eng. Chem.* Bd. 11 (1919) S. 463. — TRÖGER, R.: Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen. *Chem. d. Erde* Bd. 9 (1935) S. 286. — WASSERSTEIN, B.: Vortrag vor der Amerikanischen Mineralogical Society im Dezember 1946. — WATTENBERG, H.: Die Entstehung deutscher Eisenerzlagerstätten. *Arch. Lagerstättenforsch.* H. 75 (1942) S. 35.

¹ Inzwischen erschienen: *Geochim. et Cosmochim. Acta* Bd. 1 (1951) S. 89.

Prof. Dr. Ing. H. BORCHERT, Bergakademie, (20b) Clausthal.

Ein neues Nomogramm zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels*.

Von

W. EHRENREICH TRÖGER, Clausthal.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 7. März 1951.)

Die aus der Ungenauigkeit der Brechungsindexmessungen resultierende Unsicherheit bei der Berechnung des optischen Achsenwinkels wird kritisch untersucht. Aus der MALLARDschen Näherungsformel wird ein neues Nomogramm entwickelt, das geringeren Platzbedarf, größere Übersichtlichkeit und größere Ablesegenauigkeit besitzt als die bisher bekannten Konstruktionen. Zwei zusätzliche Nomogramme geben Auskunft über die wahrscheinlichen Fehler, die aus der Ungenauigkeit der Brechungsindexbestimmungen sowie aus der Verwendung der MALLARDSchen Formel entspringen.

Der optische Achsenwinkel der zweiachsigen Kristalle läßt sich bekanntlich aus den 3 Hauptbrechungsindizes berechnen nach der Gleichung:

$$\operatorname{tg}^2 V_z = \frac{n_\gamma^2 \cdot (n_\beta^2 - n_\alpha^2)}{n_\alpha^2 \cdot (n_\gamma^2 - n_\beta^2)}.$$

Die Durchführung der Rechnung ist allerdings recht unbequem, weil man sie nicht in einem Zuge logarithmisch lösen kann. Man vermeidet diese Mehrarbeit, wenn man die in ROSENBUSCH-WÜLFING 1924 [7, S. 120] zitierte, leider viel zu wenig bekannte Schreibweise benützt:

$$\cos^2 V_z = \frac{n_\alpha \cdot n_\alpha \cdot (n_\gamma + n_\beta) \cdot (n_\gamma - n_\beta)}{n_\beta \cdot n_\beta \cdot (n_\gamma + n_\alpha) \cdot (n_\gamma - n_\alpha)}.$$

Nachdem man möglichst im Kopfe die 2 Summen und 2 Differenzen der Brechungsindizes gebildet hat, braucht man nur für Zähler wie Nenner je 4 Logarithmen zu addieren und die Differenz dieser beiden Summen zu bilden. Die Hälfte dieses Wertes ist der $\log \cos V$. Verwendet man dabei siebenstellige Logarithmen, so kann man binnen einer Viertelstunde leicht den gesuchten Achsenwinkel $2V$ auf Winkelsekunden genau berechnen.

Im Vergleich zu dem Zeitaufwand, den man zur Bestimmung der 3 Hauptbrechungsindizes selbst benötigt, wären diese 15 min zur Achsenwinkelberechnung wohl tragbar, wenn damit die oben angegebene Genauigkeit wirklich reell wäre. Prüft man daraufhin aber die Zahlenwerte in der Literatur, so finden sich meistens Angaben, die auf eine halbe oder ganze Winkelminute abgekürzt sind. Es herrscht also offensichtlich die Meinung, daß Winkelsekunden nur einer leeren Rechengenauigkeit entsprechen würden. Da sich anscheinend noch niemand darum gekümmert hat, wollen wir versuchen, die Grenze der Genauigkeit einer solchen Rechnung einmal kritisch zu kontrollieren.

Nehmen wir als Beispiel eine hypothetische Mineralreihe, die weitgehend veränderliche Achsenwinkel $2V_z$ besitzt; mittlere Licht- und Doppelbrechung sollen dabei aber durchgehend konstant bleiben. Dem Mittel der gesteins-

* Herrn Professor Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung des 75. Lebensjahres zugeeignet.

bildenden Mineralien etwa entsprechend setzen wir fest: $n_\beta = 1,675$ und $\Delta = 0,032$. Die 3 Hauptbrechungsindizes $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ seien alle nach der Einbettungsmethode mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ bestimmt worden. Zu jedem Triplet $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ läßt sich dann mit Hilfe der obenstehenden Polargleichung einestells ein mittlerer Achsenwinkel $2V'_1$ berechnen, indem man die gemessenen Hauptbrechungsindizes selbst als wahr unterstellt. Andererseits gewinnt man unter Berücksichtigung der Variabilitätsmöglichkeiten der gewählten Genauigkeitstoleranzen eine Anzahl von ebenso wahrscheinlichen Achsenwinkeln $V''_1 = 2V'_1 \pm \delta$. Die größte Abweichung δ_{\max} ergibt sich aus der Kombination $n_\alpha + 0,001, n_\beta - 0,001, n_\gamma + 0,001$. Zur Übersicht wurden für eine Anzahl verschiedener $2V'_1, 2, 3, \dots$, diese extremen δ_{\max} berechnet und im folgenden Diagramm (Abb. 1) dargestellt.

Die maximal möglichen Abweichungen δ_{\max} haben, wie wir feststellen müssen, ganz unerwartet hohe Beträge. Im günstigsten Falle, wenn nämlich $2V' \approx 90^\circ$ ist, müssen wir schon mit einer Toleranzbreite von $\pm 7\frac{1}{4}^\circ$ rechnen. Dabei ist doch eine Genauigkeit der Indexbestimmung auf $\pm 0,001$ als gute Leistung anzusprechen: etwa das, was man unter Verwendung von monochromatischem Licht und Temperaturkontrolle normalerweise erreichen sollte. Noch schlimmer werden die Abweichungen, wenn $2V'$ kleiner ist.

So gehört zu einem $2V' \approx 45^\circ$ schon ein maximaler Fehler von knapp $\pm 12^\circ$. Bei einem $2V' = 29\frac{1}{2}^\circ$ hat das zugehörige δ_{\max} gar den gleichen Betrag von $\pm 29\frac{1}{2}^\circ$ erreicht, d. h., daß hier ebenso richtig einmal $2V'' = 29\frac{1}{2}^\circ - 29\frac{1}{2}^\circ = 0^\circ$ sein könnte! Die zugrunde liegenden Brechungsindizes wären in diesem Falle: $n_\alpha = 1,675, n_\beta = 1,673, n_\gamma = 1,705$, alle $\pm 0,001$.

Nun wird ja aber bei einer bestimmten Einzelmessung in der Praxis nicht immer der ungünstigste Fall δ_{\max} eintreffen. Die Verteilung der Vorzeichen kann günstiger sein und die Toleranzen $\pm 0,001$ brauchen nicht völlig ausgenützt zu werden. Unter genauer Berücksichtigung aller möglichen Kombinationen kann man einen wahrscheinlichen mittleren Fehler δ_{mi} ausrechnen. Es ergibt sich aus der Fehlerkurve, daß er jeweils ein Viertel des δ_{\max} ausmacht. Für die oben dargestellte Reihe der $2V'$ wurden die einzeln berechneten wahrscheinlichen Abweichungen δ_{mi} ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf ersieht man, daß bei $2V'$ -Werten unterhalb 35° der wahrscheinliche Fehler stark anwächst, und daß unterhalb 25° eine Ableitung des $2V'$ -Wertes aus den nach der Einbettungsmethode gewonnenen Hauptbrechungsindizes überhaupt sinnlos ist!

Eine Messung der Hauptbrechungsindizes auf $\pm 0,001$ genau wird aber beim Einbettungsverfahren bei weitem nicht immer erreicht. Oft geben die Autoren

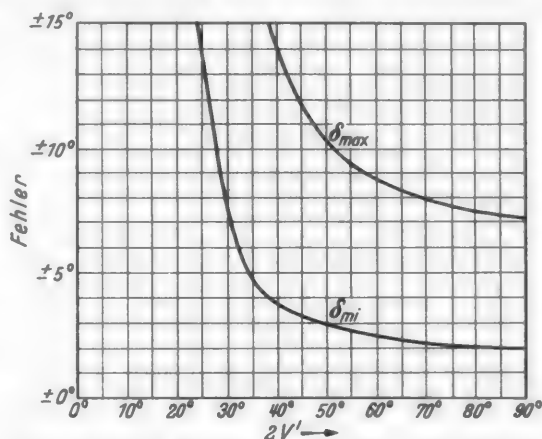


Abb. 1. Maximale Fehler δ_{\max} und wahrscheinliche Fehler δ_{mi} einer Achsenwinkelreihe unter der Annahme $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ je $\pm 0,001$.

selbst nur $\pm 0,003$ als Fehlergrenze an; manchmal (besonders in petrographisch-geologischen Veröffentlichungen, bei denen eine genauere Mineraluntersuchung gar nicht beabsichtigt ist) muß man mit einer Toleranz von mindestens $\pm 0,005$ rechnen. Unter diesen Bedingungen wird schon bei $2V' \approx 90^\circ$ das $\delta_{\max} = 30^\circ$ und das $\delta_{\min} = 8^\circ$. Bei kleinerem $2V'$ ist die Unsicherheit entsprechend größer, so daß es sich hier überhaupt kaum lohnt, mit derart ungenauen Unterlagen zu rechnen. Die konoskopische Ausmessung des Achsenwinkels über die MALLARDSche Konstante wäre da, so mangelhaft sie auch sein mag, immer noch vorzuziehen!

Auf der anderen Seite stehen die Brechungsindexangaben, die nach der Prismenmethode auf dem Goniometer oder mit einem Refraktometer gewonnen wurden. Hierbei ist bei Einhaltung der üblichen Sorgfalt eine Genauigkeit $\pm 0,0001$ sehr wohl erreichbar. Wollen wir hierfür die bei der Achsenwinkelberechnung zu erwartenden Abweichungen kontrollieren, so wählen wir am besten wiederum ein konkretes Beispiel, das nach Licht- und Doppelbrechung etwa in der Mitte aller gesteinsbildenden Mineralien liegt und gleichzeitig einen Achsenwinkel von $2V \approx 90^\circ$ besitzt. H. BACKLUND hat im Jahre 1909 eine Reihe von Olivinen bestimmt, darunter auch Material aus einer „Bombe“ von Kapfenstein in der Steiermark. Er fand:

$$\begin{array}{r} n_\alpha = 1,6533 \\ n_\beta = 1,6705 \\ n_\gamma = 1,6887 \\ \hline \Delta = 0,0354 \end{array}$$

Wir berechnen daraus $2V' = 89^\circ 17' 29''$ und $\delta_{\max} = 0^\circ 38' 43''$ unter der Annahme, daß $n_{\alpha\beta\gamma} \pm 0,0001$ gilt. Das δ_{\min} ist also immer noch $0^\circ 10'$ groß! Man sieht, daß selbst eine solche Präzisionsmessung uns noch nicht dazu berechtigt, den Achsenwinkel auf 1 min genau anzugeben. Wie sich die Verhältnisse bei Abnahme von $2V'$ verschlechtern, erkennt man aus dem folgenden Diagramm (Abb. 2).

Aus dem Kurvenverlauf ergibt sich, daß auch bei dieser erhöhten Genauigkeit eine Berechnung von $2V'$ wenig Sinn hat, wenn der Achsenwinkel unter $2V' \approx 10^\circ$ fällt. Erst bei $2V' > 23^\circ$ ist die mittlere Unsicherheit der Achsenwinkelberechnung kleiner als $\frac{1}{2}^\circ$, erst bei $2V' > 50^\circ$ ist sie kleiner als $\frac{1}{4}^\circ$!

Das Ergebnis dieser Kontrollrechnungen läßt sich noch besser zusammenfassen, wenn man die berechneten Achsenwinkel $2V'$ und die Fehlergrenzen der Brechungsindexbestimmungen als die beiden Koordinaten eines Nomogramms benützt (Abb. 3). Man kann dann nämlich Kurven gleichen mittleren Fehlers konstruieren, die es gestatten, die Unsicherheit $\pm u$ für jeden speziellen Fall schnell abzulesen.

Das Ergebnis dieser kritischen Untersuchung ist niederschmetternd, wenn man daran denkt, wie oft bisher in Unkenntnis der zu erwartenden Fehlergrenzen unzulässige Schlüsse aus derartigen Messungen gezogen wurden. Nicht nur der Anfänger, der ja sowieso gern dazu neigt, „den Erddurchmesser auf Ångström genau“ berechnen zu wollen, sondern auch der erfahrene Kristalloptiker und Petrograph müssen also künftig immer bedenken, daß eine einfache, auf n_β korrigierte Achsenwinkelmessung auf dem U-Tisch 10mal genauer ist als eine Berechnung, die auf Beobachtung der BECKESchen Linie beruht.

Neben diesen grundlegenden und unvermeidlichen Fehlern treten bei der Berechnung des Achsenwinkels aber auch noch andere Fehlerquellen auf: zuerst

einmal dadurch, daß man aus Scheu vor umständlicher Rechenarbeit an Stelle der obengenannten genauen Polargleichung gern Näherungsformeln benützt, wie sie MALLARD 1884 [5] angegeben hat. Von den verschiedenen Schreibweisen sei hier nur eine angeführt:

$$\operatorname{tg}^2 V' = \frac{n_\gamma - n_\beta}{n_\beta - n_\alpha}.$$

Eine Fehlerdiskussion dazu brachte WRIGHT 1913 [11, S. 530 bis 532], ausführlicher bei LARSEN und BERMAN 1934 [4, S. 617]. Genau gilt diese Formel nämlich nur unter der einschränkenden Voraussetzung, daß die Doppelbrechung des untersuchten Materials gleich Null ist. Für die realen Fälle $(n_\gamma - n_\alpha) > 0$ müssen zu den aus den MALLARDSchen Näherungsformeln gewonnenen Achsenwinkeln Korrekturgrößen addiert werden, die von $n_\gamma - n_\alpha$, aber auch von n_β abhängig sind. Ein Nomogramm dieser Korrekturgrößen findet sich z. B. bei LARSEN und BERMAN [4, S. 7]; leider gilt es nur für $n_\alpha = 1,500$, so daß für Fälle mit wesentlich höherer Lichtbrechung aus ihm etwas zu hohe Werte entnommen werden.

Die Abweichungen der MALLARDSchen Näherungsformeln von den wahren Werten sind am größten bei $2V = 90^\circ$, während sie bei $2V = 0^\circ$ in allen Fällen gleich Null sind. Die Abweichung bei $2V = 90^\circ$ erreicht den Betrag von 1° , wenn die Doppelbrechung 0,040 ist, und 2° , wenn die Doppelbrechung 0,082 ist (s. unten, Abb. 5!). Im Vergleich zu den Fehlergrößen, wie sie bei der petrographischen Untersuchung infolge unsicherer Lichtbrechungswerte auftreten, sind also die Abweichungen aus den MALLARDSchen Näherungsformeln meist vernachlässigbar. Erst wenn die Brechungsindizes aus einer Messung nach der Prismenmethode stammen, oder wenn extrem hoch brechende Mineralien untersucht werden, lohnt es sich, die umständlichere Rechnung nach der genauen Polargleichung durchzuführen.

Es hat begreiflicherweise nicht an Versuchen gefehlt, die Rechenarbeit bei der Gewinnung des Achsenwinkels aus den Brechungsindizes durch

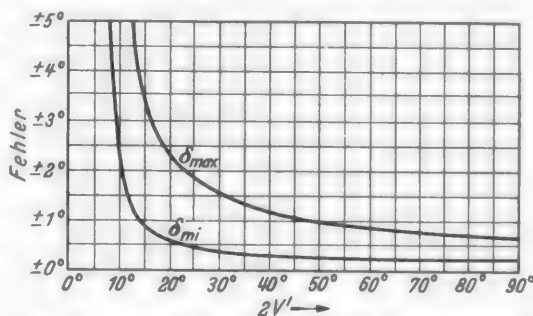


Abb. 2. Maximale Fehler δ_{\max} und wahrscheinliche Fehler δ_{mi} einer Achsenwinkelreihe unter Annahme von $n_{\alpha\beta\gamma}$ je $\pm 0,0001$.

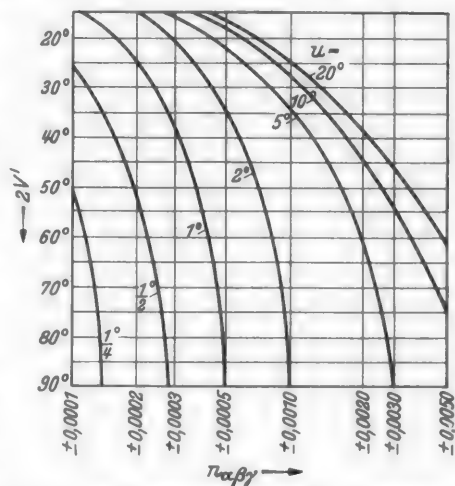


Abb. 3. Wahrscheinliche Fehler bei der Berechnung von $2V'$, bedingt durch die Unsicherheit der Bestimmung der benützten Hauptbrechungsindizes ($2V = 2V' \pm u$).

graphische Verfahren zu ersetzen. So beruhen z. B. auf der exakten Gleichung die Konstruktionen von:

BOLDIREW	1911 [1]
RÖSCH und STÜRENBURG	1927 [6]
LANE und SMITH	1938 [3]
WALDMANN	1945 [9]
KORITNIG	1948 [2]

Auf ihre eingehende Beschreibung kann hier verzichtet werden, da sie (bis auf die letzte) von WALDMANN 1945 [9] zusammenfassend beschrieben wurden. Gegen alle diese Nomogramme ist der Einwand zu erheben, daß sie unter Berufung auf die exakte Gleichung eine Genauigkeit vortäuschen, die sie bei weitem nicht erreichen. Nach dem oben auf S. 46 Gesagten müßten wir dazu verlangen, daß ihre Koordinaten eine sichere Interpolation auf $n \pm 0,0001$ zulassen. Bei 0,2 mm mittlerer Ablesegenauigkeit würde das allein für den petrographisch wichtigsten Bereich zwischen $n = 1,5$ und $n = 1,8$ schon eine Länge von 0,6 m bedeuten. Sie würden also sehr unhandlich ausfallen, auch wenn man auf den Bereich der sehr hoch lichtbrechenden Mineralien ($n > 1,8$) verzichtet, für die diese Nomogramme angeblich besonders geeignet sein sollen!

In Wahrheit gestatten diese Nomogramme in handlicher Ausführung durchschnittlich eine Interpolation auf $n \pm 0,001$; sie lassen also nach der oben angestellten Fehlerrechnung eine mittlere Genauigkeit von $\pm 2^\circ$ bis $\pm 5^\circ$ zu, schlechter also als das Ergebnis einer Rechnung mit einer MALLARDSchen Näherungsformel.

Die Benützung der MALLARDSchen Formeln als Unterlage für ein Achsenwinkelnomogramm bietet dagegen außer einer vereinfachten Konstruktion mindestens den Vorteil, daß der Benützer sich eigentlich nicht über die Grenzen der erreichbaren Genauigkeit täuschen dürfte. Nach diesem Prinzip sind trotzdem nur 2 Nomogramme entworfen worden:

WRIGHT	1911 [10]
SMITH	1937 [8]

WRIGHTs Lösung gestattet außerdem, direkt gemessene Teildoppelbrechungen $n_\gamma - n_\beta$ und $n_\beta - n_\alpha$ an Stelle der Hauptbrechungsindizes zu benützen. Das zusätzliche Fehlernomogramm nach WRIGHT [11] ermöglicht es ferner, den durch die Näherungsformel eingebrachten Fehler zu beurteilen und gegebenenfalls annähernd auszugleichen.

Alle bisher veröffentlichten Nomogramme haben noch einen weiteren Fehler gemeinsam: man findet in ihnen den gesuchten Projektionspunkt als Schnittpunkt von 2 sich meist schief kreuzenden oder büschelförmigen Linienscharen, zwischen denen man in beiden Koordinatenrichtungen interpolieren muß. Die Lage dieses Punktes, den man üblicherweise zur Schonung des Diagramms gar nicht erst einzeichnet, sondern nur in Gedanken sich merkt, wird endlich wieder durch Interpolation ausgewertet in einem 3. Liniensystem mit meist ungleichen Zwischenräumen und büschelförmiger oder krummliniger Anordnung. Der gemeinsame Effekt dieser 3 Interpolationen ist eine Unsicherheit von etwa einem halben Linienintervall. Je enger wiederum die Linien gezeichnet sind, um die Interpolationsfehler klein zu halten, desto größer ist die Gefahr, in dem nun dichten Liniengewirr in ein Nachbarintervall abzugleiten.

Dem Autor der vorliegenden Untersuchung waren durch jahrzehntelanges optisches Arbeiten die angeführten Schwächen bei der Berechnung der Achsen-

winkel unangenehm genug bekannt geworden. Ihm schwebte als Ideallösung ein Nomogramm vor, das (ähnlich wie die alte SCHWARZMANNSche Achsenwinkel-skala zur Auswertung von Konoskopmessungen) einfach aus 2 ungleich geteilten Zahlenleitern besteht, die sich direkt berühren. Dadurch würde das unsichere Verfolgen von sich kreuzenden Linienzügen völlig wegfallen. Die Lösung des Problems gelang vor einigen Jahren; das Jubiläum von Herrn Professor ERDMANNSDÖRFFER ergibt einen willkommenen Anlaß zur endlichen Veröffentlichung.

Der Grundgedanke bei dem neuen Nomogramm ist die Überzeugung, daß ein graphisches Verfahren nicht um seiner selbst willen komplizierter gemacht werden sollte, als irgend nötig. Es sollte vor allem nur insoweit eingesetzt werden, wie es einen komplizierten Rechnungsteil umgeht. Alle Teile der Aufgabe, die man im Kopfe oder mit Hilfe des Rechenstabes lösen kann, gehören nicht zur Domäne der Nomogramme. Die MALLARDSche Näherungsformel wird daher zweckmäßigerweise in 2 Schritte aufgelöst:

$$\frac{n_\gamma - n_\beta}{n_\beta - n_\alpha} = q \text{ und } q = \operatorname{tg}^2 V'.$$

Nur der 2. Schritt soll Inhalt eines Nomogramms werden, während der 1. durch gewöhnliche Rechnung gelöst wird. Die Differenzen zwischen je 2 Hauptbrechungsindizes, also die beiden Teildoppelbrechungen, lassen sich in jedem Falle im Kopfe bilden. Sie könnten auch, wie bei der WRIGHTSchen Lösung (s. oben, S. 48!) direkt durch Kompensatormessung gewonnen werden. Der Quotient aus diesen beiden Differenzen, der gesuchte Zwischenwert q , wird nötigenfalls mittels einfacher Rechenstabeinstellung gebildet. Der Vorgang ist zweckmäßigerweise auf einem Konzeptblatt folgendermaßen auszuführen (Beispiel: Gips; Messung nach der Prismenmethode, Genauigkeit je $\pm 0,0001$):

$$\begin{array}{l} n_\gamma = 1,5296 \\ n_\beta = 1,5226 \\ n_\alpha = 1,5205 \end{array} > \pm = \frac{0,0070}{0,0021} = 3,33 = q.$$

Für den 2. Schritt $q = \operatorname{tg}^2 V'$ soll nun ein Nomogramm konstruiert werden. Entsprechend dem Gang der Tangensfunktion kann q alle Werte zwischen 0 und ∞ annehmen. Der Wert $q=1$ steht dabei in der Mitte. Er entspricht einem $V'=45^\circ$. Wir zeichnen also zuerst eine gleichmäßig geteilte Leiter von 0° bis 45° mit einer beliebig zu wählenden Gesamtlänge von h Millimetern. Parallel dazu und direkt anliegend entwerfen wir eine Funktionsleiter mit einer tg^2 -Teilung: An das 0° -Ende der Gradleiter kommt der Wert $q=0$ zu liegen, an das 45° -Ende der Wert $q=1$. Jeder dazwischenliegende Teilstrich für einen gewünschten q -Wert hat vom Nullpunkt aus einen Abstand x in Millimetern, den man nach der Gleichung

$$x = \frac{2h}{100} \cdot \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{q}$$

berechnet, wobei eine Tangententabelle in Neugrad zu verwenden ist. Auf diese Weise sind alle Werte $q < 1$ darstellbar. Sie bedeuten, daß die Richtung X der schnellsten Lichtgeschwindigkeit als spitze Bisektrix fungiert.

Für alle Quotienten $q > 1$ muß noch eine andere Funktionsleiter entworfen werden, die man an die andere Seite der Gradleiter anlegt. Am 45° -Ende ist

wiederum der Wert $q = 1$ anzusetzen, während am 0° -Ende der Wert $q = \infty$ liegt. Die Abstände der übrigen gewünschten Teilstriche vom 0° -Ende findet man nach der Gleichung

$$x = \frac{2h}{100} \cdot \text{arc ctg } q.$$

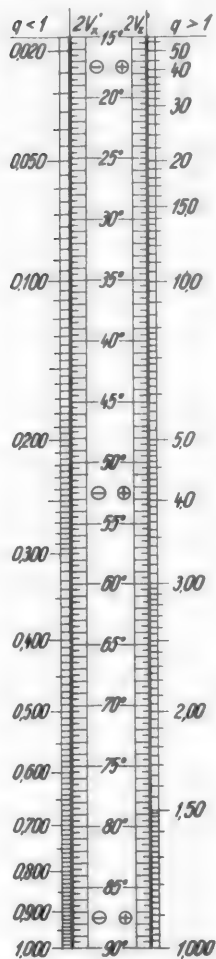


Abb. 4. Nomogramm zur Ablesung des Achsenwinkels $2V'$ aus den gemessenen Brechungsindizes $n_{\alpha\beta\gamma}$ oder den gemessenen Teildoppelbrechungen $n_{\gamma} - n_{\beta}$ und $n_{\beta} - n_{\alpha}$ nach Bildung eines Quotienten $q \leq 1$.

beiden Ergebnissen werden in einem Diagramm aus $2V'$ und Doppelbrechung $n_{\gamma} - n_{\alpha}$ eingetragen. Die Abszisse weist noch eine Besonderheit auf: Der Fehler der MALLARDSchen Gleichung ist ja, wie oben schon erwähnt wurde, nicht nur von der Doppelbrechung, sondern auch von der Lichtbrechung abhängig. Man

Wir benützen den Cotangens, damit wir nicht V' -Werte zwischen 45° und 90° erhalten, sondern den Komplementwinkel, der die spitze Bisektrix um die Richtung Z der langsamsten Lichtgeschwindigkeit charakterisiert. Durch die Trennung $q \leq 1$ ist also gleichzeitig der Charakter des Minerals als optisch negativ, bzw. optisch positiv eindeutig festgelegt. Nach Vollendung der 3 Leitern ist es uns schließlich gestattet, von V' direkt auf die endgültig gesuchte Größe $2V'$ überzugehen, indem wir jedem Teil der Gradleiter den doppelten Wert beischreiben. Außerdem empfiehlt es sich noch, den obersten Teil des Entwurfs bis zum Teilstrich 15° wegzulassen, da nach unserer Abb. 3 eine Berechnung von kleineren $2V'$ -Werten sowieso sinnlos ist.

In der Abb. 4 ist das neue Achsenwinkelnomogramm dargestellt in einem Maßstabe, der es gerade noch gestattet, die Zehntelgrade zu schätzen. Eine größere Zeichnung würde keinen Vorteil bieten, weil ja, wie wir oben sahen, die höchste übliche Genauigkeit der Brechungsindizes ($\pm 0,0001$) bereits einen wahrscheinlichen mittleren Fehler von der gleichen Größenordnung einschließt. Man sieht, daß das neue Nomogramm im Vergleich zu den früheren Konstruktionen einen wesentlich geringeren Platz beansprucht und dabei doch genauer und leichter lesbar ist.

Oben auf S. 49 haben wir als Beispiel einen Quotienten $q = 3,33$ für eine Gipsmessung berechnet. In Abb. 4 benützen wir nun weiter zur Auswertung die rechte Leiter $q > 1$ und finden, daß dazu ein $2V'' = 57^\circ 25'$ gehört. Aus Abb. 3 entnehmen wir, daß der wahrscheinliche mittlere Fehler u dieser Bestimmung $\pm 10'$ sein dürfte. Es würde sich in diesem Falle also lohnen, eine Korrektur anzubringen, die den aus der MALLARDSchen Näherungsformel stammenden Fehler kompensiert.

Nach dem Prinzip, das schon WRIGHT 1911 entwickelt hat, aber mit anderen Koordinaten, konstruieren wir dazu ein weiteres Nomogramm (Abb. 5), indem wir für eine große Anzahl von angenommenen Triplets $n_{\alpha\beta\gamma}$ die zugehörigen $2V$ -Werte berechnen, einmal nach der genauen Polargleichung, gleichzeitig aber auch nach der MALLARDSchen Näherungsformel. Die Differenzen zwischen den

müßte also, um der Vielfalt der gesteinsbildenden Mineralien gerecht zu werden, eigentlich eine ganze Reihe von Diagrammen für die verschiedenen gängigen n_β -Werte konstruieren. Das wäre aber zu umständlich, zumal die Wirkung der Lichtbrechungsänderung im Vergleich zur Wirkung einer Änderung der Doppelbrechung relativ gering ist: Es ergibt sich für ein abstraktes Beispiel mit $\Delta = 0,100$ und $2V' = 90^\circ$, daß die MALLARDSche Näherungsformel $2^\circ 43'$ zu wenig ergibt, wenn $n_\beta = 1,580$ angesetzt wird, dagegen $2^\circ 23'$, wenn $n_\beta = 1,800$ wäre. Da bei den gesteinsbildenden Mineralien, auf die ja die vorliegende Untersuchung im wesentlichen zugeschnitten ist, die Lichtbrechung im allgemeinen mit steigender Doppelbrechung auch steigt, verzichten wir auf eine gesonderte Darstellung des

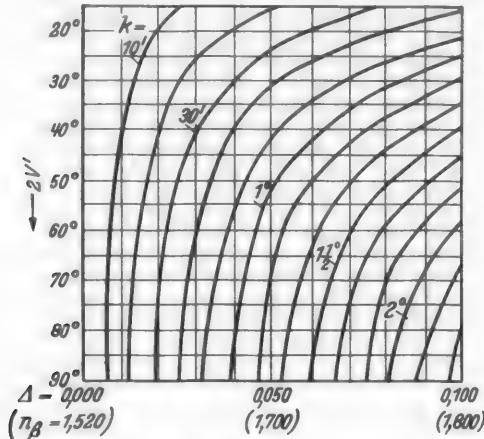


Abb. 5. Korrektur der MALLARDSchen Näherungswerte nach der Gleichung $2V = 2V' + k$.

Einflusses der Lichtbrechung, setzen aber für jede Doppelbrechungszahl einen bestimmten, anderen Lichtbrechungswert ein. Die Beziehungen zwischen Licht- und Doppelbrechung wurden als Mittelwerte aus den Angaben einer umfangreichen Mineralbestimmungstabelle statistisch ermittelt. Es ergab sich folgende mittlere Zuordnung:

$\Delta = 0,000$	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090	0,100
$n_\beta = 1,52$	1,58	1,62	1,65	1,67 ₈	1,70	1,72 ₈	1,74 ₈	1,76 ₈	1,78 ₈	1,80

Auf dieser Unterlage entstand obenstehende Abb. 5 der Korrekturglieder zur MALLARD-Näherungsgleichung,

Für das oben benutzte Gips-Beispiel geht man mit den abgerundeten Daten $\Delta = 0,009$ und $2V' = 57\frac{1}{2}^\circ$ in Abb. 5 ein, um zu entnehmen, daß der MALLARDSche Wert um $0^\circ 13'$ zu klein ist, d. h., von $2V' = 57^\circ 25'$ auf $2V = 57^\circ 38'$ steigen müßte. Rechnet man aus den oben gegebenen Hauptbrechungsindizes den Achsenwinkel direkt nach der Polargleichung aus, so ergibt sich erstaunlicherweise ebenfalls genau $2V = 57^\circ 38'!$

Sicher wird in anderen Fällen die Kompensation nicht immer so vollständig sein wie in dem hier angeführten Beispiel. Immerhin ergaben einige Stichproben, daß im Bereich der üblichen gesteinsbildenden Mineralien der Restfehler bei sorgfältiger Ablesung kaum den Betrag von $0^\circ 10'$ übersteigt. Übrigens soll

hier nochmals betont werden, daß wir auf eine Korrektur lieber verzichten sollten, wenn ihr Betrag vernachlässigbar klein ist im Vergleich zu den sich aus Abb. 3 ergebenden wahrscheinlichen Fehlerwerten.

Literatur.

- [1] BOLDIREW, A. K.: Bull. k. russ. mineral. Ges. Petersbg. [russ.], Bd. 48 (1911) S. 49. — [2] KORITNIG, S.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 471. — [3] LANE, J. H., and H. T. U. SMITH: Amer. Mineralogist, Bd. 23 (1938) S. 457. — [4] LARSEN, E. S., and H. BERMAN: U. S. Geol. Surv. Bull. 848 (1934) S. 6. — [5] MALLARD, E.: Traité de Cristallographie, Bd. II, S. 413, 1884. — [6] RÖSCH, S., u. M. STÜRENBURG: Z. Kristallogr., Bd. 65 (1927) S. 588. — [7] ROSENBUSCH, H.: Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, 5. Aufl., Bd. I/1, von E. A. WÜLFING, Stuttgart 1924. — [8] SMITH, H. T. U.: Amer. Mineralogist, Bd. 22 (1937) S. 675. — [9] WALDMANN, H.: Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., Bd. 25 (1945) S. 327. — [10] WRIGHT, F. E.: Carnegie Inst. Publ., Bd. 158 (1911) Taf. 9. — [11] WRIGHT, F. E.: Amer. J. Sci. Bd. 36 (1913) S. 509.

Prof. Dr. Ing. E. TRÖGER, Bergakademie, (20b) Clausthal.

Darstellungen zur Geochemie des Siliziums *.

Von

ISA KUBACH, Clausthal-Zellerfeld.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. März 1951.)

Über die Geochemie des Siliziums ist vor allem von petrographischer Seite mehrfach durch Einzeluntersuchungen berichtet worden. Es soll hier nur hingewiesen werden auf die verschiedenen Arbeiten von C. W. CORRENS, auf die

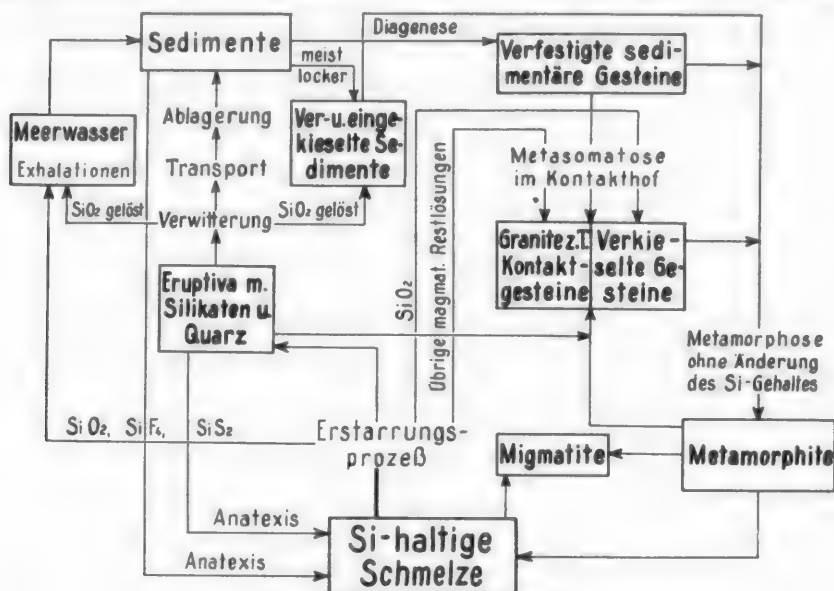


Abb. 1. Kreislauf des Siliziums.

zusammenfassende Darstellung von K. RANKAMA, TH. G. SAHAMA 1950, sowie auf die sedimentpetrographischen Einzelbeschreibungen von F. J. PETTIJOHN 1949 und die petrographisch geologische Arbeit von M. STORZ 1931. Es fehlen aber noch fast vollkommen Übersichtsbilder, so daß im folgenden einmal versucht werden soll, die Wanderung des Si in der Erdkruste bildlich darzustellen.

Abb. 1 stellt den Gesamt-, „kreislauf“ des Siliziums dar, aus dem in den weiteren Abbildungen Einzelausschnitte herausgenommen sind. Aus einer Si-haltigen Schmelze, die entweder juveniles Material darstellt oder durch Wiederaufschmelzung bereits während des Kreislaufs gebildeter Gesteine entstanden ist, bilden sich die Eruptivgesteine: Auf ihrem Weg in höhere, kältere Krustenteile erstarrt die Schmelze, durch gravitative Kristallisationsdifferentiation entstehen die in Abb. 2 mit ihrer Mineralzusammensetzung angegebenen Gesteine.

* Herrn Professor Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung des 75. Lebensjahres zugeeignet.

Sie sind gegliedert nach der von V. M. GOLDSCHMIDT 1923 unterschiedenen Ausscheidungsfolge. Die für Gesteine und Mineralien eingesetzten Zahlen geben jeweils den Silifizierungsquotienten an, der das Verhältnis des Molquotienten von SiO_2 zu der Summe der Molquotienten der übrigen Oxyde darstellt. Im Einzelfall läßt ein Vergleich der Werte der Mineralien mit denen der Gesteine den etwaigen prozentualen Anteil der einzelnen Mineralien erkennen: so sind im Diorit geringe Mengen mafischer Mineralien neben dem Plagioklas nötig, um den Silifizierungsquotienten des Diorits zu erreichen, während etwa im Granit erst Alkalifeldspat und Quarz den Ausgleich schaffen.

Erst-Kristallisation	Hauptkristallisation				Rest-kristallisation
Dunit 0.47	Gabbro 0.99	Diorit 1.51	Syenit 1.83	Granit 3.05	Pegmatit 4.18 Hydrothermale Gänge - (-0)
Olivin 0.50	Plagioklas 1.50 An ₅₈	Plagioklas 1.72 An ₄₇	Plagioklas 2.42 An ₂₁	Plagioklas 2.58 An ₁₂	Mikroclin 2.85 Quarz ∞
Eisenerze 0.00			Alkali-feldspat 2.84	Alkali-feldspat 3.73	Albit 2.82 An ₉₃
				Quarz ∞	Quarz ∞
	Diabas 0.93	Amphibol 0.83	Hornblende 0.92	Muskowit 0.93	Kalkspat 0.00
	Hypersthen 0.94	Biotit 0.60	Biotit 0.62	Biotit 0.58	Schwer-spat 0.00
		Diopsid 0.93	Diopsid 0.93		Sulfidi-sche Erze 0.00

Abb. 2. Silizium bei der magmatischen Differentiation. Die Ziffern geben die Silifizierungsquotienten an.

Insgesamt ist sowohl für die Gesteine wie für die sie zusammensetzenden Mineralien die Anreicherung von Si im Verlauf der Differentiation deutlich zu erkennen, die für erstere zu den schon sehr sauren Pegmatiten führt und von hier aus noch eine weitere Steigerung durch die Bildung hydrothermalen Gänge mit Quarz als überwiegendem und höchst silifiziertem Anteil erreichen kann. Daneben ist örtlich auch die Bildung quarzarmer bis quarzfreier Gänge möglich. Bei den Mineralien ist für die Plagioklasse das Ansteigen der Silifizierungsquotienten eindeutig. Bei den mafischen Mineralien ist zu berücksichtigen, daß beim Eintritt von H_2O in die Silikate Kieselsäure frei wird. Es haben daher sowohl Hornblende wie Glimmer niedrigere Silifizierungsquotienten, als ihrer Stellung im Verlauf der Differentiation entspricht.

Abb. 1 zeigt weiterhin, daß die als letztes Abklingen des Vulkanismus anzusehenden Fumarolen gelöstes SiO_2 , gasförmiges SiF_4 , eventuell auch SiS_2 dem sedimentären Zyklus zuführen können, wie es bei Betrachtung der Sedimente noch zu berücksichtigen ist.

Der sedimentäre Zyklus ist charakterisiert einmal durch Verwitterung und Transport des zerkleinerten und verwitterten Materials und seiner Wiederablagerung, die zur Bildung der Terrestren Sedimente führt (Abb. 3), zum anderen durch die Ablagerungen im Meer, die die Marinen Sedimente entstehen lassen (Abb. 4), und schließlich durch die Diagenese dieser beiden Gesteinsarten (Abb. 5).

Abb. 3. Durch Einwirkung mechanischer Einflüsse und von Verwitterungsagentien wie H_2O und CO_2 aus der Luft und Schwefelsäure, die bei der Verwitterung von Sulfiden frei wird, werden Quarz und Silikate aller Gesteine zerlegt. Dabei haben wir folgende Vorgänge zu unterscheiden: einmal Lösungsvorgänge, für die CORRENS und seine Schüler gezeigt haben, daß bei ihnen die Silikate in Ionen zerlegt werden, so daß wir SiO_2 in Form echter Lösung oder als Sol in den Verwitterungslösungen haben. Mit dem SiO_2 geht auch Al_2O_3 in Lösung. Kommt es zu Reaktionen zwischen den beiden, so entstehen die Verwitterungsneubildungen, die wir unter dem Begriff Tonmineralien zusammenfassen. Als Ver-

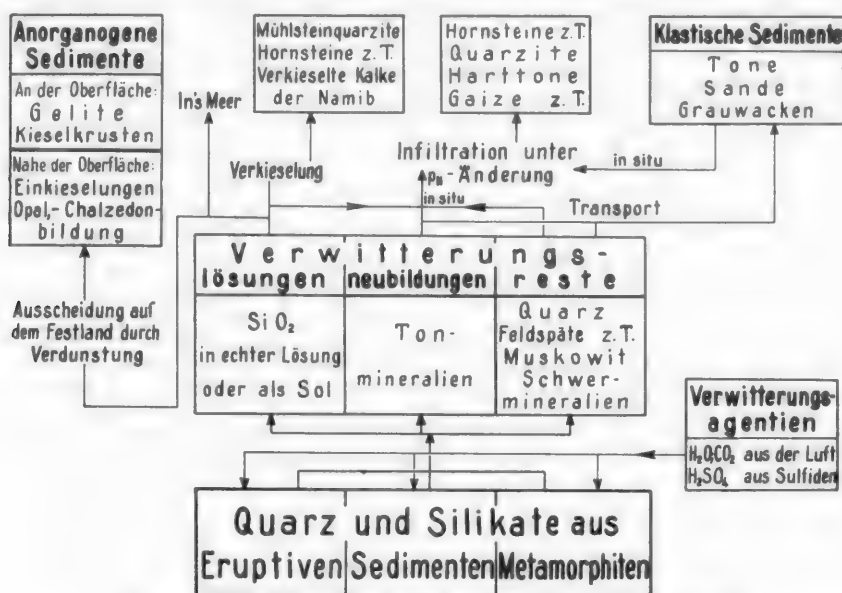


Abb. 3. Verhalten des Siliziums im Bereich der Terrestren Sedimente.

witterungsreste bleiben Quarz, ein Teil der Feldspäte, Muskowit und Schwermineralien in wechselnden Mengen zurück. Sie bilden nach einem Transport durch Wasser, Luft oder Eis mit oder ohne die Verwitterungsneubildungen Sande, Tone, Grauwacken und andere klastische Sedimente.

Die bei der Verwitterung freiwerdende Kieselsäure kann sowohl als Sol wie auch in echter Lösung sehr weit wandern und bedingt durch ihre Ausscheidung die Entstehung der anorganogenen Sedimente.

Unter besonderen Bedingungen, wie sie etwa im ariden Klima der Wüstengebiete vorliegen, wird ein Teil der in den Verwitterungslösungen vorhandenen Kieselsäure nicht ins Meer gelangen, sondern durch Verdunsten auf dem Festland zum Absatz kommen. An der Erdoberfläche bilden sich dabei die von STORZ als Gelite bezeichneten kolloidalen Kieselgesteine, wie sie auch aus dem Vorland des Bayrischen Waldes beschrieben werden, und die Kieselkrusten der Wüstengebiete. In tieferen Lagen bewirkt die Ausscheidung der Kieselsäure Einkieselung, Opal- und Chalzedonbildung.

Eine Wechselwirkung der bei der Verwitterung freigesetzten Kieselsäure mit Kalken führt zur Bildung verkieselter Kalke, wie wir sie aus der Namib

kennen. Auch die Mhlsteinquarzite des Pariser Beckens und ein Teil der Hornsteine gehören hierher.

Schließlich kann noch eine Änderung des p_H -Wertes in einem von Kiesel-säure infiltrierten Gestein ihre Ausscheidung bewirken. Sie bildet dann das Bin-demittel in Gesteinen, die aus Verwitterungsresten und Verwitterungsneubildungen bestehen, die noch am Ort ihrer Entstehung liegen oder bereits verfrachtet sein können. Quarzite Nordböhmens, Hornsteine des Karroo-Systems, Harttone und ein Teil der Gaizegesteine entstehen auf diese Weise. Als untergeordneter Vorgang ist hier noch die Verkieselung von Hölzern zu nennen.



Abb. 4. Verhalten des Siliziums im Bereich der marinen Sedimente.

Abb. 4. Der größte Teil der gelösten Kieselsäure jedoch wandert ins Meer, dem außerdem diagenetisch gelöste SiO₂ (s. unten) und Si aus Exhalationen des vulkanischen Zyklus zugeführt wird. Bei den im Meerwasser vorliegenden Si-Konzentrationen wird es zu einer anorganogenen Ausfllung nur sehr selten kommen. Bei den angeführten Beispielen liegen lokal bedingte, höhere Si-Konzentrationen vor. So nimmt TARR anorganogene Ausfllung für die Hornsteine der Boonekalke an. Die Gaizegesteine aus der Kreide der Ardennen sollen chemisch gefllte Kieselsäure neben detritisch zugeführt Material enthalten, und die Silizite des Urals aus Kieselorganismen und chemisch gefllter amorpher Kieselsäure bestehen. Algen und Bakterien schließlich können durch die Änderung des p_H -Wertes ihrer Umgebung eine Ausscheidung von SiO₂ bewirken. Es entstehen so die Kieselsinter, wie sie vereinzelt im Küstenbereich auftreten können.

Der größte Teil der ins Meer gelangenden SiO₂ jedoch wird von Organismen zum Aufbau ihrer Schalen und Skelette verwandt und auf diese Weise angereichert. Aus ihnen bilden sich nach dem Absterben der Lebewesen die Biogenen Sedimente: Kieselgur, Diatomite, Radiolarite, Silikoflagellite, Spongiolithe. Wiederauflösung, z. B. von Planktonorganismen, führt dem Meerwasser erneut SiO₂ zu.

Bei der Wechselwirkung der im Meer vorhandenen Kieselsäure mit Kalken kommt es zu VerkieSELungen. Saure Kieselsäuresole werden durch die Auflösung des Kalkes neutralisiert und schwach alkalisch und infolgedessen durch die Ca-Ionen ausgeflockt. Die Kieselsäure bleibt zurück, der Kalk verschwindet. Eine derartige Wechselwirkung zwischen Kieselsäure und Kalk während seiner Ablagerung nimmt ROLL bei der Bildung der Schichtkalke des Malms an, auch Hornsteine mögen auf diese Weise entstanden sein.

Abb. 5. Nach ihrer Ablagerung unterliegen die Sedimente den Vorgängen der Diagenese, bei denen Lösungsvorgänge eine wesentliche Rolle spielen. Alkalische

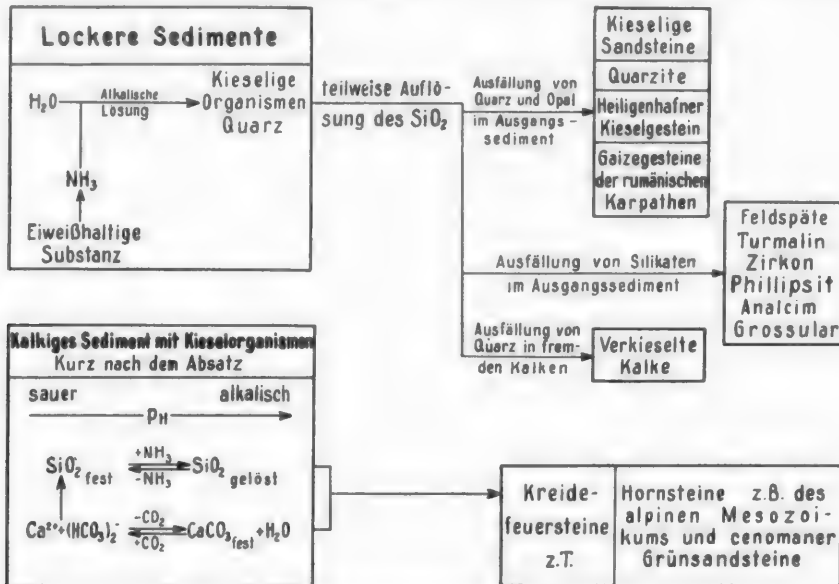


Abb. 5. Verhalten des Siliziums bei der Diagenese.

Lösungen, wie sie bei der Zersetzung eiweißhaltiger Substanz, die dem Sediment eingelagert ist, entstehen, bewirken eine teilweise Auflösung kieseliger Organismen-teile und des Quarzes. Die in Lösung gehende Kieselsäure führt zu verschiedenen Neubildungen: kommt es infolge pH -Änderung zu einer Ausfällung im Ausgangssediment, so werden aus lockeren Sanden kieselige Sandsteine oder Quarzite. Das Heiligenhafener Kieselgestein und die Gaizegesteine der Rumänischen Karpathen verdanken ihre Entstehung einer Einkieselung durch diagenetisch freigewordene organische Kieselsäure, wie es Korrosionserscheinungen an den Organismenteilen noch erkennen lassen.

Bei der Verdrängung eines zunächst kalkigen Bindemittels durch die Kieselsäure können auch auf diesem Wege kieselige Kalke entstehen, wie sie vor allem in älteren Formationen häufig vorkommen.

Schließlich kann die gelöste Kieselsäure bei Reaktionen mit weiteren, im Sediment vorhandenen gelösten Oxyden zu Mineralneubildungen führen. Authigene Silikate wie Feldspäte, Turmalin, Zirkon, Phillipsit, Analcim, Grossular sind hier zu nennen.

Einen Sonderfall diagenetischer Vorgänge stellt die Feuerstein- und Hornsteinbildung in kalkigen Sedimenten mit Kieselorganismen dar. Für sie ist die verschiedene Löslichkeit von Kieselsäure und Kalk von entscheidender Bedeutung. Während die Löslichkeit der Kieselsäure im alkalischen Gebiet zunimmt, im sauren fällt, gilt für Kalk das Umgekehrte, größte Löslichkeit im sauren Gebiet, Ausfällung im alkalischen. Aus dieser Wechselwirkung von Kalk und Kieselsäure beruht die Bildung eines Teils der Kreidefeuersteine und der Hornsteine aus dem alpinen Mesozoikum und cenomaner Grünsandsteine.

Abb. 1. Eruptiva, Terrestre und Marine Sedimente können durch metamorphe Vorgänge umgewandelt werden. Dabei haben wir zu unterscheiden zwischen einer

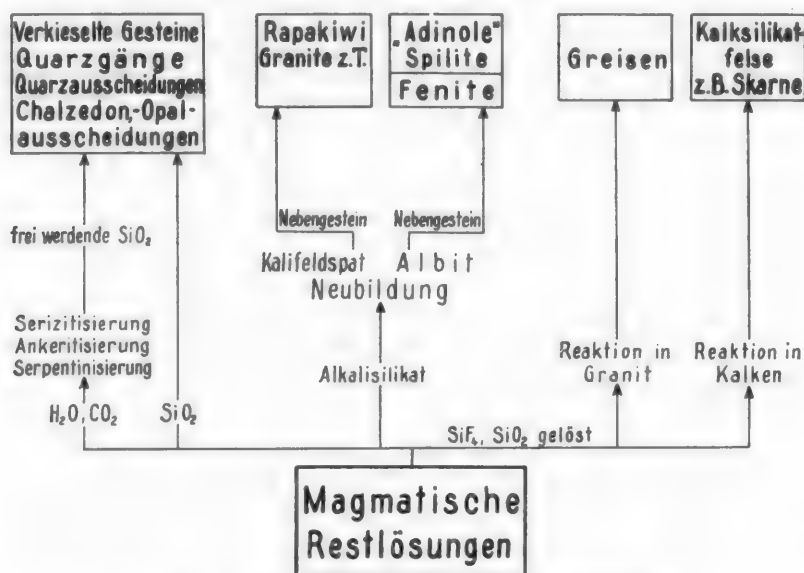


Abb. 6. Verhalten des Siliziums bei der Metasomatose.

Metamorphose ohne Stoffzufuhr, bei der außer lokalen Verschiebungen der Si-Gehalt der Gesteine unverändert bleibt, und einer allochemischen Metamorphose, bei der eine Zufuhr von SiO_2 und anderen magmatischen Restlösungen eine Metasomatose bewirkt.

Abb. 6. Bei den metasomatischen Vorgängen ist zu unterscheiden zwischen der Einwirkung der zugeführten Lösungen auf präexistierende Silikate und den Wirkungen des Si-Gehaltes der Lösungen selbst, wobei es oft schwer zu entscheiden ist, ob dieser aus dem Magma selbst stammt, oder ob er bei Lösungsvorgängen in durchwanderten Gesteinen aufgenommen wurde. So wird, um letzteren Fall zuerst zu betrachten, durch CO_2 , H_2O Serizitisierung, Ankeritisierung und Serpentinisierung bewirkt, Vorgänge, bei denen SiO_2 frei wird, die die Bildung verkieselter Gesteine und das Entstehen von Quarz-, Chalzedon- und Opalausscheidungen verursacht. Gleichartige Bildungen kann auch direkt aus den Restlösungen stammende SiO_2 bewirken.

Alkalisilikat bedingt Neubildung von Alkalifeldspat. Das Nebengestein kann dabei seinen Charakter weitgehend verändern und im Falle der Orthoklasbildung

die Tendenz zeigen, granitische Zusammensetzung anzunehmen. Albitbildung in Spiliten, die als Adinolbildung bezeichneten Vorgänge in Diabaskontakten im Harz und die Fenitisierung werden durch Natronzufuhr bedingt.

Eine Metasomatose unter Beteiligung leichtflüchtiger Substanzen wie SiF_4 und SiO_2 bewirkt in Graniten die bekannte Greisenbildung, in Kalken das Entstehen von Kalksilikatgesteinen, z. B. bei gleichzeitiger Fe-Zufuhr der Skarne.

Abb. 1. Auf die Wiederaufschmelzung, der alle gebildeten Gesteine unterliegen können, wurde schon zu Anfang hingewiesen. Es entsteht bei diesem Vorgang wieder unsere Ausgangsschmelze. Einer Wechselwirkung metamorpher und magmatischer Vorgänge verdanken die Migmatite ihre Entstehung.

Vorliegende Ausführungen, die zur Erklärung der Übersichtsbilder dienen, können die komplizierten Verhältnisse der Geochemie des Siliziums nur in großen Umrissen aufzeigen. Eine ausführliche Darstellung mit umfangreichem Literaturnachweis liegt im Manuskript vor und erscheint als Kapitel „Geochemie des Siliziums“ im Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 15.

Literatur.

CORRENS, C. W.: Bei T. F. W. BARTH, C. W. CORRENS, P. ESKOLA, Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939. — Einführung in die Mineralogie. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — *Geochim. et Cosmochim. Acta* Bd. 1 (1950). — GOLDSCHMIDT, V. M.: *Videnskapselskapets Skrifter I. Mat. naturw. Kl. Nr. 3* (1923) S. 1. — PETTIJOHN, F. J.: *Sedimentary Rocks*. New York 1949. — RANKAMA, K., TH. G. SAHAMA: *Geochemistry*. Chicago 1950. — ROLL, A.: *Abh. preuß. geol. Landesanst., N. F. H. 135* (1931) S. 1. — STORZ, M.: Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. Berlin 1931. — TARR, W. A.: *Bl. geol. Soc. Amer.* Bd. 38 (1927) S. 125 (Abstr.).

Dr. ISA KUBACH, Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld.

Sulfidinhalt, orientierte Verwachsungen und Trachtwechsel am Schwerspat von Christian Levin*.

Von

ERICH SEELIGER, Heidelberg.

Mit 7 Textabbildungen und 2 Tafeln.

(Eingegangen am 1. März 1951.)

Die Pb-Zn-Vorkommen von Christian Levin in Essen-Dellwig und von Stein V in Hüls bei Recklinghausen sind junge gangförmige Erfüllungen der Querverwerf-spalten im Ruhrkarbon, pseudohydrothormaler Art und paragenetisch durch das Auftreten von PbS, ZnS, CuFeS₂ und FeS₂ gekennzeichnet, wobei in der einen Lagerstätte im Übergewicht PbS, in der anderen ZnS auftritt.

Ein beinahe ständiger Begleiter der Erzparagenese und auch aus hunderten anderer Fundstellen im Ruhrgebiet bekannt, ist der Schwerspat, dessen Beschreibung sich dieser Aufsatz mit der ganz überwiegenden Begrenzung auf die Schwerspäte von Christian Levin zum Ziel gesetzt hat. Zulässig ist diese enge lokale Eingrenzung, weil auf Levin nicht nur alle überhaupt aus dem Ruhrgebiet bekannten Baryttypen auftreten, sondern weil hier auf engstem Raum nebeneinander vielfältigere Übergangsformen zwischen den schon länger bekannten Typen zu beobachten sind als gemeinhin sonstirgendwo.

In Hohlräumen und Klüften sitzen den Erzgängen bekanntlich große Mengen heißer, konzentrierter NaCl-Lösungen zu, die ganz zweifellos Lösungen der Salze ehemaliger Lagerstätten des Zechsteins sind. Bis zum Zeitpunkt der Senkung des Kluftwasserstandes durch den Bergbau haben die Solen mannigfache Umbildungsvorgänge innerhalb der Lagerstätte ausgelöst, die sich in einer umfangreichen Paragenese neugebildeter Chloride, Oxychloride und anderer Sauerstoffsalze zu erkennen geben und die, wie vom Verfasser [3] zu zeigen versucht worden ist, auch in lagerstättengenetischer Hinsicht entscheidend sind.

Maßgeblich für die Umkristallisation des Schwerspates in den Vorkommen des Ruhrgebietes ist die enorm hohe Cl-Ionenkonzentration der Spaltenwässer insofern, als sich hier bereits ganz allgemein chemische Gleichgewichtszustände zwischen NaCl und BaSO₄ einstellen und sich in dem Sinne bemerkbar machen, daß in den Wasseranalysen schon beträchtliche Mengen BaCl₂ (bis 2 g/l) zum Teil als Produkte des Vorganges



bei Temperaturen von 40—50° C auftreten.

Die Fällung von Schwerspatschlamm aus den Solen tritt — immer sehr zum Leidwesen des Bergmannes — relativ schnell da ein, wo in den Sümpfen und Steigleitungen plötzliche Verschiebungen des Gleichgewichtes durch zufließende SO₄-haltige Wässer eintreten. Innerhalb des unverritzten Vorkommens jedoch sind unter nahezu hydrothermalen Bedingungen derartige Gleichgewichtsände-

* Herrn Professor Dr. O. H. ERDMANNSDÖRFFER zur Vollendung des 75. Lebensjahres zugeeignet.

rungen zwar stets mit der Umbildung älterer Sulfide, aber stets so langsam eingetreten, daß es meist zur Kristallisation größerer Kristallindividuen gekommen ist.

Der Schwerspat von Christian Levin, schon BÖKER [1] erwähnt ihn, umgibt, wie aus dem heutigen Stand der Aufschlußverhältnisse zu ersehen ist, den eigentlichen Erzkörper kappenförmig und schiebt im ungefähren Einfallen der Eß- und Fettkohlenserien innerhalb des Leviner Sattels mit der Vererzung gemeinsam auf der Störung nach Norden ein. Selbst von bauwürdiger Mächtigkeit und örtlich auch großer Reinheit, enthält er doch meist gewisse kleine, manchmal auch sehr große Mengen älterer, gleichalter und auf Klüften auch jüngerer Sulfide, und es zeigt sich, daß mit einem Wechsel des Sulfidinhalt des Schwerspates ein auffälliger Wechsel der Form der auftretenden Baryte verbunden ist.

Gerade in dieser Lagerstätte, in der sich die Anwesenheit leicht wasserlöslicher Schwermetallsalze in einer umfangreichen Paragenese von Chlor-, Oxychlorverbindungen und Sulfaten gezeigt hat, lag nahe, anzunehmen, daß Schwermetallionen als Fremdionen in den Solwässern für die Trachtgestaltung der Schwerspäte verantwortlich seien. Um eine Bestätigung dieser Annahme zu finden, sind einige hundert Kristalle vom Verfasser auf ihre zonaren Sulfideinschlüsse hin untersucht worden.

Die Diagnose und Unterscheidung der Zonareinschlüsse im Schwerspat stößt oft auf erhebliche Schwierigkeiten, die zum Teil einfach in Schwächen der Beobachtungsmethoden begründet sind.

Die Kleinheit der Objekte, ihre sehr verschiedene Härte untereinander und gegenüber Schwerspat machen die Auflichtmethode in manchen und leider den wichtigen Fällen nur dann brauchbar, wenn bei orientierter Schlifflage ausreichend relieffrei poliert wird. Der bi- und monokularen Schrägauflichtuntersuchung steht oft im Wege, daß bei der Fülle der Einschlüsse nur die äußeren Zonen der Beobachtung zugänglich sind. Hinzu kommt, daß mit stark vergrößernden Objektiven mit geringer Tiefenschärfe gearbeitet werden muß, und daß Farb- und Glanzeindrücke der Einschlüsse nicht mehr den gewohnten Eindrücken entsprechen. Die Durchlichtbeobachtung macht ähnliche Schwierigkeiten. Zwar ist sie z. B. geeignet, Gesetzmäßigkeiten der Verwachsung auch im tieferen Kristallinneren gelegener Einschlüsse zu erkunden, doch gestattet der Außenumriß der Einschlüsse leider nicht immer diagnostisch notwendige Schlüsse auf ihre Symmetrie, weil, und das kommt oft genug vor, bei gleichzeitigem Wachstum von Wirtskristall und Einschluß, von Verzerrungen ganz abgesehen, alle eingeschlossenen Minerale skelettartig gewachsen auftreten können. Die Identifizierung von Wachstumszonen in bekannten, aber verschiedenen Flächenlagen miteinander, ist auch durch Abzählen nur in Einzelfällen möglich. Das würde zwar, wenn es generell zulässig wäre, gestatten, beispielsweise Kristallskelette in (110) mit kristallographisch leichter deutbaren Formen z. B. in (001) gleichzusetzen. Leider ändert sich aber die Anzahl der vorhandenen Wachstumsunterbrechungen mit der Flächenlage und außerdem sind relativ oft mehrere Sulfide nebeneinander vertreten. Schwierigkeiten bereitet ferner die Doppelbrechung des Baryts dann, wenn Einschlüsse im tieferen Kristallinneren angesprochen werden sollen. Die Arbeit hat gezeigt, daß keine der genannten 3 Methoden allein zur Bestimmung der zonaren Einschlüsse geeignet ist, abgesehen vielleicht vom Kupferkies, der im allgemeinen immer leicht

und sicher angesprochen werden kann. Erst wenn man alle 3 Methoden dem Einzelfall nach Möglichkeit anpaßt, gelangt man in der Frage der Natur der Einschlüsse in fast allen Fällen zu einem brauchbaren Bild.

Im Zonarbau der Schwerspäte von Levin sind alle Glieder der Primärparagenese, also Pyrit, Markasit, Kupferkies, seltener auch Bleiglanz, an Gangartmineralen Calcit, Siderit und Quarz, außerdem aber eine ganze Anzahl von sekundären Sauerstoffsalzen zu beobachten, ferner oft massenhaft Flüssigkeitseinschlüsse.

Während manche Flächenlagen ein gutes Dutzend Wachstumsunterbrechungen an eingeschlossenen Fremdkörpern erkennen lassen, können andere Richtungen am gleichen Kristall völlig frei davon sein. Die Anzahl der Zonen ändert sich mit lokalen Bildungsbedingungen, sie ändert sich in Abhängigkeit vom vorliegenden Kristalltyp und hier mit der kristallographischen Richtung. Das Auftreten von Einschlüssen und manche Wachstumseigentümlichkeit derselben sind ganz offensichtlich abhängig von der kristallographischen Lage der Wirtsfläche und ihren Beziehungen zur Wachstumsrichtung und zur Wachstumsgeschwindigkeit des Mutterkristalls. In gleicher Weise sind der Schwund der Baryte und die Zerstörung ursprünglich vorhandener Einschlüsse von Sulfiden vom Typ des Wirts abhängig, auf bestimmte Flächenlagen beschränkt.

Auffällig häufig tritt das FeS_2 in der Form des Pyrit und nur selten auch als Markasit in einer ganzen Reihe von BaSO_4 -Kristalltypen zonar eingeschlossen auf. Die Formen der Pyrite sind gewöhnlich einfach, und doch wechselt die Tracht nicht nur mit dem Typ des Wirts, sondern auch gelegentlich zwischen Wachstumszonen am gleichen Kristall. Eine Zone im Schwerspat führt gewöhnlich auch nur einen Pyrittyp. Ausnahmen von dieser Regel sind relativ selten. Am gemeinsten ist die rein oktaedrische Entwicklung der Pyrite, recht häufig das sonst seltene Pentagondodekaeder (540), (210) ist viel seltener als zu erwarten und auch reine (100)-Entwicklung nicht häufig. Nur in wenigen Ausnahmefällen ließen sich Kombinationen z. B. von (210) und (111), von (540), (210) ?, (111) und (100) und das Auftreten von (hkl)-Flächen feststellen, doch sind letztere ihrer geringen Größe wegen nicht indizierbar.

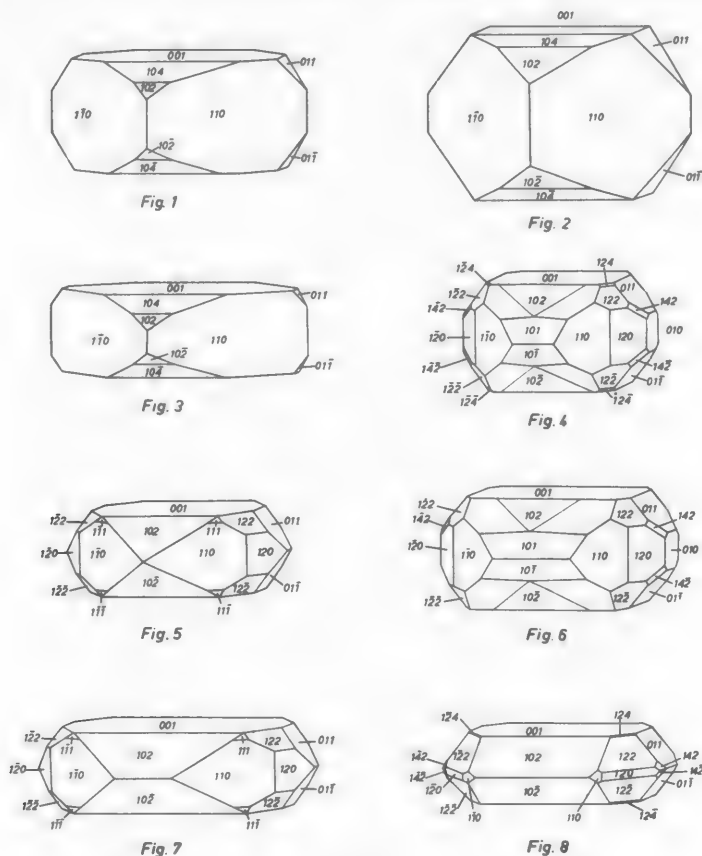
In einer Reihe von Fällen findet man oktaedrische Gebilde von gestricktem Aufbau, die, ihrer hohen Symmetrie wegen, für Pyrit zu halten sind, sich bei genauerer Betrachtung aber als komplizierte orientierte Verwachsungen von Pyrit und Markasit erweisen.

Verzerrungen der eingeschlossenen Pyrite sind die Regel, und es kommen dünntafelig tetragonal oder rhombisch gestaltete Kristalle ebensohäufig vor, wie nach der Art des „Strahlkieses“ langnadelig oder haarförmig verzerrte. Die morphologischen Dimensionen solcher „Pyritthaare“ sind wohl im wesentlichen abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit der der Nadelachse Pyrit parallelen Richtung im Baryt, und Wachstumsunterbrechungen finden ihren Ausdruck in einer deutlichen Knötchenbildung an der Nadel. Solche Knoten sind vielfach zu beobachten und z. B. auf Abb. 5 und 6 wiederholt zu finden.

Auch Gelpyrit tritt, wie viele Anschliffe zeigen, in rundlichen Gebilden in manchen Baryttypen zonar häufig auf und zeigt in seinem Innenbau selbst wieder zonaren Wechsel mit Ni-reichen bravoitischen Partien.

Erstmalig ist bei der Durchsicht des umfangreichen Kristallmaterials vom Verfasser die regelmäßige Verwachsung Pyrit-Schwerspat beobachtet. Die Orien-

tierung verdient insofern ein gewisses Interesse, als sie gittermäßig nur ein-dimensional bedingt ist, obwohl sie zwei- und dreidimensionale Regelmäßigkeiten vortäuscht. In der Übereinstimmung von a_0 Pyrit = 5,41 Å und b_0 BaSO₄ = 5,44 Å liegt die Ursache dafür, daß oft ausgesprochen streng die Parallelverwachsung einer der kristallographischen Hauptachsen mit b Baryt eingehalten ist. Die Lage der anderen Würfeldimensionen zu Baryt a und c ist willkürlich.



Tafel 1.

Scheinbar streng zweidimensional ist die Orientierung des Pyrit in vielen Kristallen des auf Tafel I, Fig. 5 und des auf Tafel II, Fig. 1 dargestellten Typs, doch auch nur dann, wenn die Pyritkeimanlage unmittelbar während des Wachstums des Wirtskristalls auf (110) Baryt eintritt. Im kontinuierlichen Fortwachsen von Wirt und Einschluß wird die Verwachsung a_0 Pyrit mit b_0 Baryt unter nadel-förmiger Verlängerung der orientiert verwachsenen Richtung am Pyrit nur solange eingehalten, bis eine Wachstumsunterbrechung des Wirts dem Einschluß die Möglichkeit zum willkürlichen Fortwachsen gibt. Abb. 1 zeigt die Verwachsung von (110) aus, Abb. 2 von (001) aus betrachtet. Die strenge Verwachsung der Nadelachsen Pyrit mit [010] Schwerspat täuscht hier eine mehrdimensionale Orientierung vor, tatsächlich aber liegen die in der Nadel nicht vom Wachstum

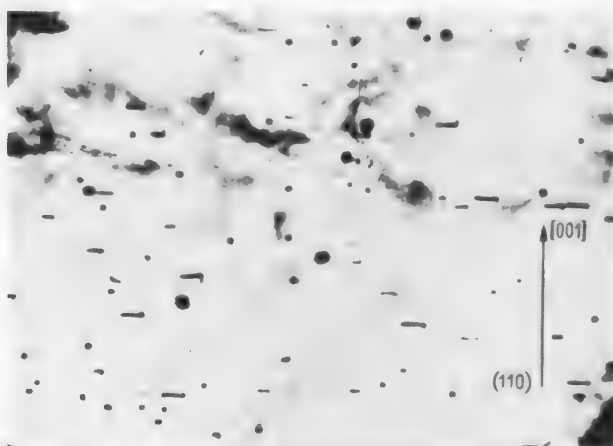


Abb. 1.

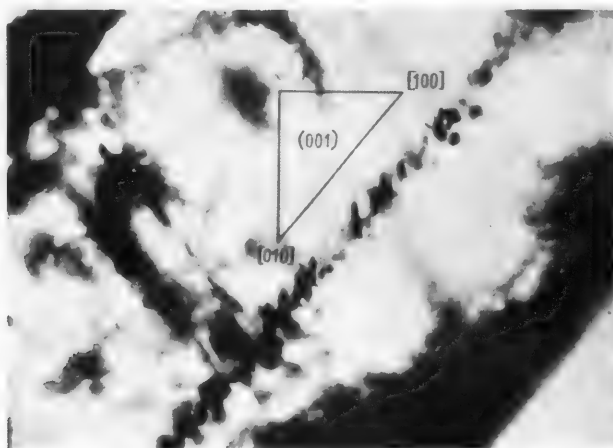


Abb. 2.



Abb. 3.

Ob die eingeschlossenen hexaedrischen Pyrite, die in der Regel tetragonal dünntafelig verzerrt sind, tatsächlich mit (100) auf (001) Baryt aufsitzen, läßt sich nicht immer eindeutig sagen, weil die fraglichen Einschlüsse zum Teil im tieferen Kristallinneren liegen und nur im Durchlicht, also praktisch zweidimensional in ihren Umrissen wahrnehmbar sind. Dieser Umriß muß aber ohnehin an Würfeln, bei Orientierung einer Dimension mit b_0 Baryt unabhängig von der Lage der beiden gleichwertigen anderen Würfeldimensionen, quadratisch, oder bei Verzerrung rechteckig sein.

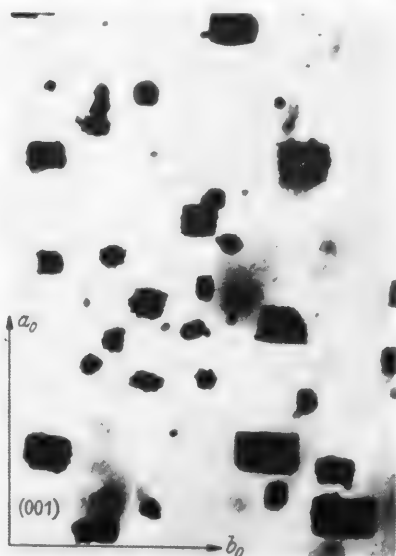


Abb. 4.

Die dreidimensional gesetzmäßig achsenparallele Verwachsung von Pyrit und Schwerspat, wie sie Abb. 4 zeigt, ist praktisch eine Zufallsbildung; denn sie ist abhängig von:

a) der kristallographischen Lage der Wirtsfläche. Möglich sind nur die Pinaikoide (001) und (100);

b) der Tracht des Einschlusses. Es müssen Hexaeder oder jedenfalls stark würfelig betonte Typen vorliegen oder mindestens im Keim vorgelegen haben;

c) muß eine Würffläche des Einschlusses tatsächlich Verwachsungsfläche mit der Basis Baryt sein. Gesetzmäßig ist auch an dieser Verwachsung lediglich die eindimensionale Parallelverwachsung von a_0 Pyrit mit b_0 Schwerspat.

So schwach gitterenergetisch fundiert die bisher beschriebenen Verwachsungen

sind, so auffällig stark scheinen andere zu sein, die bei extrem schnellem Wachstum der Mutterkristalle zu beobachten und vorläufig noch nicht ganz sicher zu deuten sind. Im Rahmen eines Wechsels der äußeren Bildungsbedingungen, z. B. bei Änderungen des Fremdionengehaltes der Solen, kommt es meist zum beschleunigten Wachstum bestimmter Teile eines Barytkristalls und beim gleichzeitigen Fortwachsen auch zur haarförmigen Verlängerung der Pyrite. Die Einschlüsse bilden dann gelegentlich dichte Kristallrasen in der Zone [001] Baryt an Übergangsgliedern vom Typ Tafel II, Fig. 2 zum Typ Tafel II, Fig. 4. Solche Kristallrasen sind näher untersucht worden, und es hat sich dabei prinzipiell folgendes gezeigt: Bilden sich während einer längeren Unterbrechung des Wachstums des Wirtskristalls vom auf Tafel II Fig. 2 dargestellten Typ, vielleicht als Ausdruck des Beginns der Bedingungsänderung, Pyritkeime auf (110), so sitzen dieselben dem Wirt nicht orientiert auf und wachsen im Rahmen des einsetzenden schnellen Wachstums des Wirtes nur zum kleineren Teil fort. Der größere Teil beendet sein Wachstum und wird vom Schwerspat umhüllt. Wie Abb. 5 zeigt, man blickt von (110) in den Kristall hinein, liegen die nadelförmig verlängerten Pyrite praktisch in der a - b -Ebene des Wirtes. Das heißt aber, daß auch von den auf Abb. 6 abgebildeten Nadeln — es handelt sich um das in Abb. 5 gezeigte Präparat, diesmal nur von (001) aus gesehen — die Orientierung a_0 Pyrit parallel b_0 Baryt eingehalten

wird. Denn das ist der plausibelste Grund für die Orientierung der Nadeln in der Ebene (001) Baryt, und außerdem wundert es dann auch nicht, daß nicht alle Pyrite fortwachsen, sondern nur der Teil der an sich vorhandenen Kristallkeime, der offenbar dazu geeignet ist.

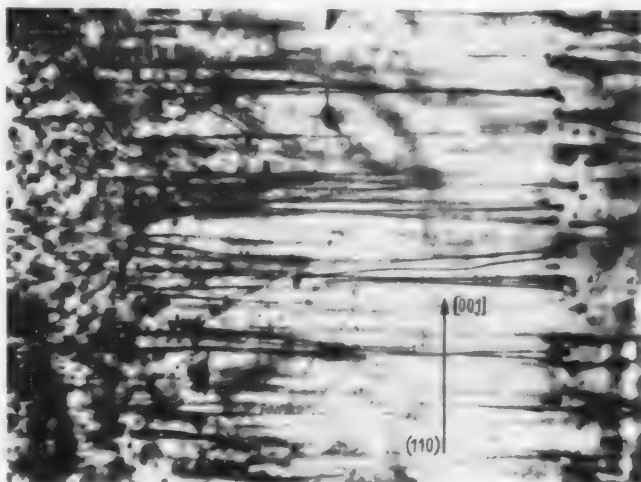


Abb. 5.

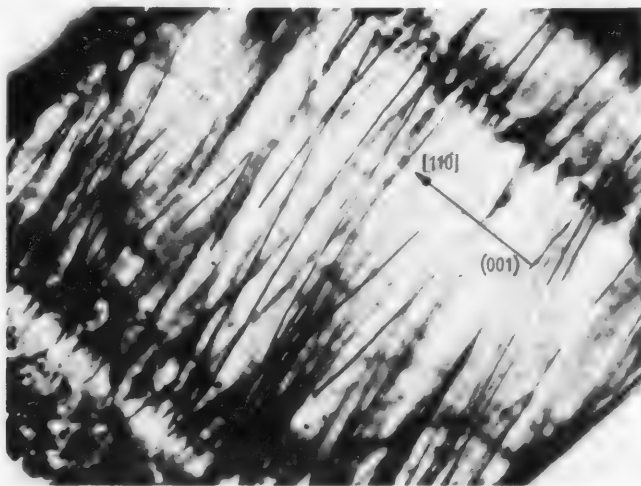


Abb. 6.

Der wesentliche Unterschied zwischen der bisher beschriebenen Art der Orientierung und dieser liegt einfach darin, daß die Nadelachsen nicht mehr mit b_0 Baryt zusammenfallen, immerhin noch in der Ebene (001) Baryt liegen, aber gegen [010] Baryt spitze Winkel bilden. Abb. 6 zeigt deutlich, daß im wesentlichen 2 Scharen von Nadeln vorliegen. Unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß a_0 Pyrit auch hier mit b_0 Baryt zusammenfällt, war zunächst möglich, auf dem Dréhtisch die Winkel zwischen den Nadelrichtungen und der Hauptschwingungs-

richtung $Y = b = [a_0]$ Pyrit im Baryt zu messen. Dabei ergaben sich Winkel von $59,7^\circ$ bzw. $30,3^\circ$ und $47,9^\circ$ bzw. $42,1^\circ$ als Durchschnittswerte von je 20 Messungen. Diese Winkelwerte lassen sich in Beziehung setzen zu bekannten Flächennormalenwinkeln gegen (100) Pyrit und gegen (100) Schwerspat. So findet man als Verzerrungsrichtung der Pyrite für den Winkel $30,3^\circ$ Vergleichsmöglichkeiten mit $(100):(12.7.0)$, $(100):(740)$ und $(100):(421)$ und für den Winkel $42,1^\circ$ mit $(100):(11.10.0)$, $(100):(10.9.0)$, $(100):(870)$ und $(100):(432)$. Von der Wahrscheinlichkeit ausgehend, daß höher indizierte Richtungen als Verzerrungs- und Verwachsungsrichtung ausfallen, kommen mutmaßlich nur die Winkel gegen (421) und (432), bzw. die entsprechenden Richtungswinkel $[010]:[120]$ und $[010]:[340]$ als Verzerrungsrichtungen, und deren Ebenen als Verwachsungsebenen mit BaSO_4 in Frage. Unter Berücksichtigung der Meßungenauigkeit ergeben sich nun gleichzeitig aus den Winkelwerten gegen (100) Baryt $59,7^\circ$ und $47,9^\circ$ die Verwachsungsrichtungen der Nadeln im Schwerspat als $[210]$ und $[430]$. So läßt sich also sagen, daß a) in dem auf Abb. 5 und 6 dargestellten Fall *sicher* 2 echte zweidimensional regelmäßige Verwachsungen vorliegen und daß b) mit Wahrscheinlichkeit richtig folgende 2 Gesetze zu definieren sind:

1. Die im Schwerspat eingeschlossenen Pyrite sind nach $[120]$ haarförmig gestreckt. Die Ebene aus den Richtungen $[120]$ und $[010]$ Pyrit liegt so in der Ebene (001) Baryt, daß die Richtung $[120]$ Pyrit mit $[210]$ Baryt und daß die Richtung $[010]$ Pyrit mit $[010]$ Baryt zusammenfällt.

2. Die im Schwerspat eingeschlossenen Pyrite sind nach $[340]$ haarförmig gestreckt. Die Ebene aus den Richtungen $[340]$ und $[010]$ Pyrit liegt so in der Ebene (001) Baryt, daß die Richtung $[340]$ Pyrit mit $[430]$ Baryt und daß die Richtung $[010]$ Pyrit mit $[010]$ Baryt zusammenfällt.

Die Verbreitung des Pyrits als Einschluß ist praktisch in allen untersuchten Trachttypen der Leviner Schwerspäte festgestellt; freilich in typabhängig wechselnder Menge, und bedeutet, daß die Bildungsbedingungen bei der Umkristallisation der Schwerspäte allgemein gleichzeitig die Bildung von Pyrit zuließen. Die Pyriteinschlüsse sind gewöhnlich nicht orientiert, sondern nur dann, wenn Pyrit und Wirt gleichzeitig wachsen. Für den Fall des Eintritts einer Wachstumsunterbrechung des Wirtskristalls sind Aufwachsungen nur dann regelmäßig, wenn die Keimanlage noch in die Wachstumsperiode des Schwerspates hineinfällt. Beim Fortwachsen nach einer Wachstumsunterbrechung des Wirts kann nur eine Auswahl günstiger Keimlagen echte zweidimensional regelmäßige Verwachsungen eingehen.

Markasit ist allein im Zonenbau der Baryte fast nie zu beobachten. Er ist hier ohnehin nicht sehr häufig und kommt dann gern mit Pyrit vergesellschaftet vor, und zwar ausschließlich mit Pyriten in (100)-Tracht. Wachstumszonen, in denen der Pyrit andere Formen zeigt, haben in keinem der zahlreich untersuchten Fälle Markasit enthalten. Vermutlich ist er an etwas saurere Bedingungen geknüpft, und unter Umständen ist auch die Tracht der Pyrite neben Markasit ein Ausdruck relativ hoher H-Ionenkonzentrationen. Auffällig sind orientierte Verwachsungen Markasit-Pyrit in dem Sinne, wie sie auf Abb. 3, S. 65 gezeigt sind. Das Verwachsungsgesetz ist lange bekannt und läßt sich durch $(001) \text{ Markasit} // (100) \text{ Pyrit}$ und $[110] \text{ Markasit} // [001] \text{ Pyrit}$ ausdrücken. Aber auch gegenüber Schwerspat ist der Markasit häufig durch eine Gesetzmäßigkeit seiner Verwachsung gekenn-

zeichnet, die neben würfeligem Pyrit allerdings oft nicht sehr auffällig ist. Dennoch treten nicht selten, wie auf Abb. 7, achsenparallele Verwachsungen auf, indem $a_0 \text{BaSO}_4 = 8,85 \text{ \AA}$ mit $2b_0 \text{Markasit} = 8,88 \text{ \AA}$ und $b_0 \text{BaSO}_4 = 5,44 \text{ \AA}$ mit $c_0 \text{Markasit} = 5,41 \text{ \AA}$ zusammenfällt. Die auftretenden Markasite sind hier nach b nadelig gestreckt. In zonar eingewachsenen Kristallrasen waren kristallographisch eindeutig identifizierbare Markasite dieser Art festzustellen. In den Fällen, in denen durch Wachstumsstörungen der Markasit kristallographisch nicht sicher anzusprechen ist, ist er oft daran zu erkennen, daß im Gegensatz zum Pyrit die Orientierung der Nadelachse parallel kristallographisch $a \text{BaSO}_4$ streng eingehalten ist.

Weitaus seltener als Einschlüsse von Pyrit oder Markasit und seltener als der noch zu besprechende Kupferkies kommt im Zonarbau der Leviner Schwerspäte Bleiglanz vor. Diese Seltenheit des Minerals im Zonarbau steht im Gegensatz zu seiner allgemeinen Häufigkeit in den überwiegend Schwerspat führenden Gangteilen der Lagerstätte, wo der Bleiglanz gern nesterartig in größeren, zusammenhängenden Massen vorkommt, oder an jüngere, wechselnd dicke Einzeltrümmer gebunden ist. Eindeutig unterscheidbar treten 2 PbS-Generationen auf, von denen die eine älter, die andere jünger als der Baryt ist. Eine zeitliche Parallelisierung der anderen örtlich übrigens massenhaft in Zwickeln und Hohlräumen im Baryt neugebildeten Bleiglanze ist nicht möglich, weil zur Bildung von PbS geeignete Bedingungen immer nur lokal eng begrenzt und für relativ kurze Zeit vorgelegen haben.

Sehr auffällig ist nun in den bleiführenden Gangteilen der IV. und V. Sohle Levin der auf Tafel I, Fig. 1, 2 und 3 abgebildete Schwerspattyp ganz ausschließlich beheimatet. Dieser Trachttyp wechselt auffällig ruckartig gegen einen anderen, wenn die PbS-Gehalte im Gang abnehmen, und Verfasser hielt deshalb die vorliegende Kristalltracht für einen Ausdruck davon, daß Pb-Fremdionen als typgestaltendes Element bei der Bildung des Schwerspates eine wesentliche Rolle gespielt haben. Diese Ansicht, nur zu verständlich, weil in fast allen Formentypen sonst Zonareinschlüsse ein beredter Zeuge davon sind, ließ sich aber gerade bei diesem Typ nur schwer durch Material unterbauen. In einigen Außenzonen ließen sich erzmikroskopisch zwar gelegentlich Pyrite nachweisen, Bleiglanz jedoch fehlte bis auf wenige zweifelhafte Einzelfälle ganz. Dafür fand sich stets Quarz und stets Kalzit.

Da im Leviner Gebiet von RAMDOHR [2] erstmalig Barytoanglesit und vom Verfasser [1] auch Anglesobaryte als Neubildungen beschrieben worden sind, lag nahe, anzunehmen, daß im Falle des für das Vorkommen mit PbS charakteristischen Typs eine statistische, allerdings eventuell zonar verschieden starke Vertretung des Ba durch Pb vorliegt.

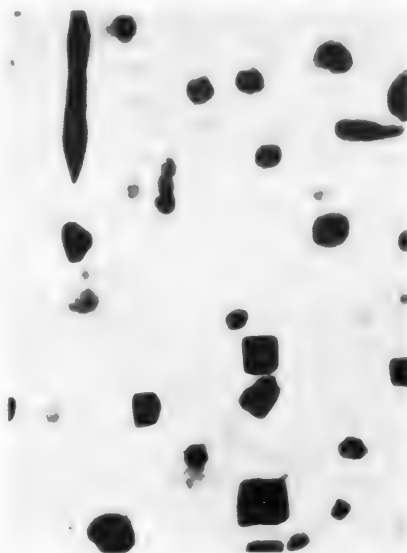


Abb. 7.

Dies nachzuweisen schien zunächst ziemlich aussichtslos, doch wurde versucht, durch Messung der Hauptbrechungsindizes am vorhandenen Kristallmaterial diese Frage zu klären. Unter optimalen Bedingungen — ein ausgezeichnetes Refraktometer der Fa. Fuess und Na-Licht standen zur Verfügung — sind am typischen Formenmaterial besonders die $n\alpha$ - und $n\gamma$ -Werte von (001) aus gemessen worden, nicht ohne zuvor die Brauchbarkeit des Instrumentes an Quarzen von Herkimer Co. zu prüfen und bestätigt zu finden, indem Meßwerte und Standardwerte sich auf $\pm 0,0005$ näherten.

Unter absolut gleichen Bedingungen sind für 10 Typen des Schwerspates unmittelbar nacheinander die Abweichungen vom theoretischen Wert $n\gamma = 1,648$ überprüft und zeigten sich typabhängige Schwankungen der n -Werte, die freilich unweit der Meßfehlergrenze des Instrumentes, aber im Falle des Pb-Typs stets oberhalb des theoretischen Wertes bei $n\gamma = 1,6495$ bis $n\gamma = 1,6497$ liegen. Eine Umrechnung der Abweichung von 0,0017 im n -Wert auf den Pb-Gehalt führt zu Werten, die, wenn reell, auch spektrographisch nachweisbar sein mußten. Das Spektrogramm, das in sorgfältigster Weise von BAUMGART aufgenommen und ausgewertet ist, zeigt ganz eindeutige Pb-Linien beim Pb-Typ, während alle anderen Baryttypen, auch wenn sie Pb in Form von PbS enthalten, frei von einem diadochen Pb-Gehalt in den Grenzen der spektroskopischen Nachweisbarkeit sind und außerdem mit $n\gamma$ -Werten von 1,6479 bis 1,6484 nicht von den üblichen Werten reiner Baryte abweichen.

Die Tabelle zeigt für den Pb-Typ eindeutige Pb-Linien bei 2613,7 und 2833,1. Die Häufung von Fe-Linien beim Kupferkies führenden Kristalltyp ist auf feinstverteilte Einschlüsse von Nadeleisenerz, die auftretenden Cu-Linien wohl auf ähnliche Einschlüsse, vielleicht von Kupferkies, vielleicht auch von Tenorit, zurückzuführen.

Im Zonarbau der Leviner Schwerspäte eingeschlossener Kupferkies ist nicht selten in seiner Hauptverbreitung aber auf die auf Tafel II, Fig. 5 und 7 abgebildeten Typen beschränkt. Teils blankflächig, teils von einer Kupferglanz-Covellinhaut umkrustet, sind die kristallographisch schwer deutbaren, stark verzerrten Formen ohne erkennbare Regelmäßigkeit im Zonarbau zu finden und gerade in den genannten Typen gelegentlich mit Bleiglanz vergesellschaftet. Ferner findet sich CuFeS_2 in den randlichen Partien von Übergangsformen, wie sie etwa auf Tafel II in Fig. 1, 3 und 6 und Tafel I, Fig. 5, 6, 7 und 8 gezeigt sind.

Tabelle 1.

	Typ				Typ		
	Pb	Cu	Fe		Pb	Cu	Fe
2230,1 Cu		+		2613,7 Pb	+		
2242,6 Cu		+		2634,8 Ba	+	+	+
2304,2 Ba	+	+	+	2641,4 Ba	+	+	+
2335,3 Ba	+	+	+	2647,3 Ba	+	+	+
2347,6 Ba	+	+	+	2704,0 Fe		+	
2502,4 Fe		+		2743,2 Fe		+	
2528,5 Ba	+	+	+	2788,1 Fe		+	
2598,4 Fe		+		2833,1 Pb	+		
2599,4 Fe		+					

Die Flächenmannigfaltigkeit der Leviner Baryte ist größer als die, die von SCHRÖDER in Kukuks Geologie mitgeteilt wird. Neben den dort angegebenen Flächen (001), (104), (110), (130), (142), (011), (101), (100), (122), (176), (102), (111), (010), von denen (130) und (176) am Leviner Material nicht festgestellt sind, finden sich (106), (108), (5.0.12), (1.0.16), (308), (103), (120), (124), (530), (041), (031).

Wie bereits oben erwähnt ist, sind im wesentlichen 3 Grundtypen zu beobachten, über die die allgemeine Aussage zu machen ist, daß die gegenwärtige Tracht und der Habitus der Kristalle Ausdruck von \pm gleichbleibenden äußeren Bedingungen beim Wachstum sind, weil der Zonarbau den Flächenlagen folgt, die gegenwärtig den Kristall morphologisch begrenzen. Charakteristisch ist für die Grundtypen, daß sie in allen Größen, von mikroskopischer Kleinheit bis zur Faustgröße vorkommen und nicht zonar gebaut zu sein brauchen, daß sie örtlich massenhaft in den Aufschlüssen der IV. und V. Sohle Levin oft auf große Erstreckungen hin ausschließlich und immer wieder auftreten und in sich wohl kennzeichnend sind für 3 offenbar verschiedene aber wie die Typen selbst sehr gemeine Bildungsbedingungen. Hierher gehört

I. der auf Tafel II, Fig. 8 dargestellte Idealtyp mit den Flächen (102) und (011). Sehr untergeordnet ist dazu meist (Tafel II, Fig. 6) (001) vorhanden und in der Zone [010] folgen von (102) gegen die Basis (103), (104), (106), (108), (1.0.16), (308) und (5.0.12). Erst bei weiterer Vergrößerung der Basis wird die im Ruhrgebiet sehr gewöhnliche Form des Typ „Herkules“ (Tafel II, Fig. 4) erreicht. Hier zeigt der Zonarbau gelegentlich bereits eindeutig, daß die Vergrößerung der Basis einer Bedingungsänderung entsprechen muß, tritt doch schon in diesem Typ in den jüngsten Kristallteilen mitunter Kupferkies auf.

Das Vorkommen des Typs ist in den Aufschlüssen der IV. und V. Sohle relativ selten, fehlt aber dort nicht. Ausgezeichnete Stufen mit faustgroßen Kristallen stammen von dort, doch sind die Kristalle nicht primär im Typ Herkules angelegt, sondern haben diese Form erst in einem sehr späten Stadium ihres Wachstums angenommen. Primär in diesem Typ angelegt sind dagegen fast alle Baryte in den tiefer gelegenen Aufschlüssen des Ganges da, wo Pb- und Cu-Mineralien in der Erzparagenese stärker zurücktreten und der Eisenkies mehr oder weniger einzige Erzkomponente ist.

An Einschlüssen enthalten so geformte Baryte gewöhnlich Pyrit in (100)-Tracht, daneben Markasit, beide oft in regelmäßiger Verwachsung mit dem Wirt. Gehören die Kristalle zum Typ Tafel II, Fig. 4 und 6, so kann in Außenzonen gelegentlich Kupferkies auftreten. Nicht selten sind Einschlüsse von Gips, Dickit und vermutlich von Copiapit.

Wegen der strengen Bindung des Typs an Pb-arme Gangteile und an Fe-Sulfide, wird er als Fe-Typ bezeichnet.

II. Tafel II, Fig. 7 und 5 zeigen einen Kristalltyp, der stets \pm dünntafelig nach (001) gestaltet ist, sonst aber im einfachsten Fall nur (102) und (011) zeigt. Im ausschließlichen Auftreten der Zonen [100] und [010] stimmt er mit I. überein. Übergangsformen zu I. zeigen größere Flächenmannigfaltigkeit in der Zone [010], in der dann die Flächen (104), (106), (101), (108) und (5.0.12) auftreten können.

Das Vorkommen des Typs ist auf Levin an Aufschlüsse der IV., V. und seltener der VI. Sohle und dort streng an die Gangteile mit reichlich Kupferkies geknüpft. Im Zonarbau tritt fast nur Kupferkies auf. Übergangsformen zum Fe-Typ Tafel II, Fig. 5 führen in Außenzonen manchmal reichlicher Pyrit und Markasit. Gleich alt mit Kupferkies kann auch PbS zonar eingeschlossen auftreten, doch sind spektrographisch nicht sulfidisch gebundene Pb-Gehalte im Typ nicht feststellbar. Auch sekundäre Neubildungen, wie vermutlich Caledonit und sicher Nadeleisenerz, sind im Zonarbau dieses Typs nachgewiesen. Allgemein gilt, daß der Typ mit Vorkommen von Zementationskupferglanz, Covellin, Bornit, Tenorit, Mennige u. a. verknüpft ist.

Der steten Vergesellschaftung mit CuFeS_2 wegen ist der Typ II als Cu-Typ bezeichnet.

III. Auffällig in der Entwicklung bevorzugt ist bei diesem Grundtyp (Tafel I, Fig. 1) die Basis und die Zone [001], doch ist diese Zone praktisch nie allein für die Trachtgestaltung maßgeblich. Beinahe immer ist eine Reihe von Flächen aus den Zonen [100] und [010] wenn auch klein und untergeordnet vorhanden. So treten neben (110) und (001) gern (102), (104) und (011) auf.

Auf die enge Verknüpfung des Typs mit älterem und jüngerem Bleiglanz und auf in diesem Typ auftretende nicht sulfidisch gebundene Pb-Gehalte ist bereits hingewiesen. An zonaren Einschlüssen treten im Idealfall nur Quarz, Calcit und einige unbestimmbare Neubildungen auf. Die Typen Tafel I, Fig. 2 und 3, die morphologisch sehr weitgehend dem Ausgangstyp entsprechen, enthalten zonar gelegentlich Pyrit. Zeigt der an Pyrit-, Quarz- und Calciteinschlüsse erkennbare Zonenbau im Kern dieselben Formen, die der Kristall morphologisch besitzt, dann sind auch die Pyriteinschlüsse nicht orientiert und im Rahmen des Fortwachsens sämtlich, ohne selbst zu wachsen, vom Wirtsmineral schnell umschlossen. Hier ist das Auftreten des FeS_2 meist nur der Ausdruck eines kurzen und für das Kristallwachstum bedeutungslosen Aktes einer mit einer Wachstumsunterbrechung verbundenen Bedingungsänderung. Die ursprünglichen Bedingungen stellen sich bald wieder ein und der Kristall wächst unter Beibehaltung seines Anlagetyps fort. Verteilt sich die Hauptmenge des eingeschlossenen FeS_2 hingegen charakteristisch auf den Kristallkern, so ist am Zonenbau als Keimanlage gelegentlich der Typ I erkennbar. Liegt das Hauptgewicht der Verteilung des Pyrits auf den äußersten Randzonen, so ist morphologisch eine Verbreiterung der Flächen der Zone [010] vielleicht als erstes Übergangsstadium zum Typ I, verbunden mit einer Streckung der Kristalle nach [001] (Tafel I, Fig. 2) festzustellen.

Man erkennt hieraus, daß das Auftreten von Sulfideinschlüssen nicht in Beziehung mit der Trachtumgestaltung am Schwerspat zu stehen braucht, sondern daß diese Beziehung erst dann als wahrscheinlich anzunehmen ist, wenn Form und Art der Verwachsung der Einschlüsse aussagen, daß beide, Wirtskristall und Einschuß eine Zeit lang gleichzeitig fortgewachsen sind. Der immer nachweisbare Pb-Gehalt und der in seiner Verbreitung engen räumlichen Nachbarschaft zum Bleiglanz wegen soll der Typ als Pb-Typ bezeichnet werden.

Die folgende kurze Beschreibung der Übergangstypen muß sich auf wenige häufige Formen beschränken und kann nicht auf Einzelheiten im Werdegang einer

Einzelform eingehen. Der Übergang der Formentypen ineinander vollzieht sich nicht immer in kontinuierlichen Reihen zwischen den Extremen, weil das Ausmaß der Änderung der äußeren Bedingungen nicht immer groß ist. So sind die auf Tafel I in Fig. 4, 5, 6, 7 und 8 und Tafel II, Fig. 1, 2 und 3 gezeigten Formen oft Zwischentypen und im Einzelfall für eine bestimmte Gruppe von äußeren Bedingungen, gewissermaßen für einen Bedingungszustand charakteristisch. Das Schicksal einer Übergangsform kann also außerordentlich einfach, ebenso oft aber außerordentlich wechselvoll sein und ist im einzelnen erst an den Eigentümlichkeiten der Sulfideinschlüsse im Zonarbau abzulesen. Hier interessieren vor allem die Fälle, in denen der Zonarbau die allmähliche Umgestaltung der äußeren Form vom einen zum anderen Grundtyp erkennen ließ und außerdem im jüngeren Außenteil entweder nur FeS_2 oder ausschließlich CuFeS_2 enthielt.

Bei der Rekonstruktion der Wachstumsvorgänge an Hand des Zonarbaues hat sich generell gezeigt, daß das Wachstum bei Trachtumbildungsvorgängen stark bevorzugt, zum Teil ausschließlich, in irrationalen Richtungen erfolgt, während Flächenlagen wie etwa (100), (010) oder (001), gekennzeichnet durch rationale Flächennormalenrichtungen, nur mit sehr untergeordneter Geschwindigkeit Veränderungen unterworfen sind.

Beim Übergang vom Pb- zum Fe-Typ z. B., setzt das Wachstum bevorzugt in irrationalen Richtungen der Zone [001] ein. Zunächst erscheint neben der langlebigen Fläche (110), die für den Ausgangstyp (Tafel I, Fig. 1 und 2) charakteristisch ist, (120), gelegentlich auch (530), und es kommt im Fortwachsen schon bald zur ausgeprägten Entwicklung von hkl-Flächen, gewöhnlich von (122), (124) und (142) und sehr gemein zur Entwicklung hochindizierter, vicinal gestreifter und gerundeter Flächen in den Zonen [221]. Im Rahmen des weiteren Fortwachsens müssen nun zwangsläufig auch Verbreiterungen des Kristalls in Richtung [100] und [010] eintreten und dann erscheint, wie um das Ausmaß der Verbreiterung klein zu halten, in der Zone [010] das sonst ungewöhnliche relativ steile (101). Vom Typ Tafel I, Fig. 4 und 6 ausgehend sind 2 Wege beobachtet, auf denen der Fe-Typ erreicht werden kann. In einem Fall behalten die Flächen der Zone [210] unter allmählicher Bedeutungsminderung von (110) wie auf Tafel I, Fig. 6 das absolute Übergewicht, im anderen Fall, Tafel II, Fig. 2, bleibt (110) erhalten, und die Flächen der Zone [210] werden allmählich zurückgedrängt, und dann erst verschwindet mit der Nährung an den Fe-Typ schließlich auch (110).

Mit ganz ähnlichen Formen und nach dem gleichen Prinzip des bevorzugten Wachstums in irrationalen Richtungen vollzieht sich [hauptsächlich in Richtung \perp auf (110) und (120)] der Übergang vom Pb- zum Cu-Typ, wie ihn Tafel I, Fig. 3, 5 und 7 und Tafel II, Fig. 1, 3 und 5 in der richtigen Reihenfolge zeigen. Auffällig ist die relativ große Verbreitung von (111) an den Übergangsgliedern dieser Reihe. Die Erscheinungsformen der Zwischenglieder der Fe- und der Cu-Reihe müssen einander ähnlich sein, weil die durch Bedingungsänderungen angestrebten Endformen Tafel II, Fig. 7 und 8 sich baumäßig lediglich im Auftreten der Basis unterscheiden. Entscheidend für die Einstufung einer Übergangsform in die Fe-Pb- oder Cu-Pb-Reihe ist wieder nur der Sulfidinhalt der Formen, und die genauere Betrachtung flächenreicher Übergangsglieder zeigt nur zu oft, daß aus Übergangsgliedern der Fe-Pb-Reihe, z. B. beim Erscheinen des Kupferkieses in der äußersten Wachstumszone, Übergangsglieder der Cu-Pb-Reihe werden können.

Ob die Ursachen der Trachtungsgestaltung ausschließlich vom Wechsel des Fremdioneninhaltes in den Solen abhängig sind, wie Verf. ursprünglich annahm, ist nicht ganz sicher, zeigt doch das Beispiel des PbS-führenden Cu-Typs und des PbS-freien Pb-Typs nur zu deutlich, daß auch z. B. die örtlichen Cl-Ionenkonzentrationen der Solen eine Rolle bei der Trachtgestaltung gespielt haben werden. Sicher ist aber dennoch, daß dem Formenwechsel stets ein Wechsel des Chemismus der Einschlüsse, bzw. mindestens ein Wechsel des Mengenverhältnisses der eingeschlossenen Sulfide und der Mengen des nichtsulfidisch im Schwerspat gebundenen Pb parallel geht.

Zur Klärung der Frage, was genetisch gesehen das ausschlaggebende Moment bei der Ausbildung der 3 Grundtypen ist, ob Temperatur, NaCl-Gehalt, H-Ionenkonzentration oder Fremdionen, lassen sich aus den mitgeteilten und aus anderen Beobachtungen einige Schlüsse ziehen.

I. Die Bildungstemperaturen der Schwerspäte sind an Dampfblasen in Flüssigkeitseinschlüssen im Rahmen einer Praktikumsarbeit und vom Verf. in etwa 20 Einzelfällen bestimmt. In sämtlichen Messungen lagen die Temperaturen beim Verschwinden der Libellen im Bereich von 60–93° C, im wesentlichen zwischen 80 und 93°, größtenteils also unweit der Werte (110–115°), die an Blenden von Stein V., Levin und Selbeck als Bildungstemperaturen festgestellt sind. Die beobachteten Schwankungen sind — soweit sich das aus 20 Messungen sagen läßt — unabhängig vom Kristalltyp, so daß das Temperaturmoment in Fragen der Trachtgestaltung hier vernachlässigt werden kann.

II. Über die H-Ionenkonzentrationen der Solen während der Kristallisation des BaSO₄ sind nur wenige sichere Aussagen zu machen. Neubildungen, an Einschlüsse von Kupferkies, Bleiglanz, Pyrit und Markasit gebunden, sind ebenso wie Einschlüsse von Pyrit und Markasit typunabhängig. Aus der Ausbildung von Trachttypen am Pyrit und der Verknüpfung des Markasit mit dem (100)-Typ des Pyrit muß der Schluß gezogen werden, daß die p_H-Werte der Solen, wie noch heute, zwar örtlich zum Teil kräftigen Schwankungen unterlagen, daß dieselben aber im allgemeinen nicht ausreichend gewesen sein werden, um auf die Trachtgestaltung am Schwerspat Einfluß gehabt zu haben.

III. Alle Baryte sind, wie der Chemismus der Mutterlaugeneinschlüsse zeigt, aus NaCl-Lösungen kristallisiert, über deren Konzentration sich eindeutige Hinweise aus der Verbreitung der Sulfide im Zonarbau der Baryte ergeben, besonders weil in einem der gemeinsten Baryttypen, dem Pb-Typ, der in den Aufschlüssen der IV. und V. Sohle Levin schätzungsweise mit 50% an der Gesamtmenge des Schwerspates beteiligt ist, ein nicht sulfidisch gebundener Pb-Gehalt auftritt, Bleiglanz hingegen nur als Einschluß im Zonarbau an den Cu-Typ des Leviner Schwerspates gebunden vorliegt. Diese Verschiedenartigkeit der Bindung des Pb kann bei der ebenfalls großen Verbreitung des Cu-Typs und der strengen Separation beider Typen voneinander nur in Verschiedenheiten der Cl-Ionenkonzentrationen der Solen begründet liegen. Unter Berücksichtigung unserer Kenntnisse über die Verminderung der Ionenaktivität des Pb in Abhängigkeit von der Cl-Ionenkonzentration, bedeutet das Auftreten nicht sulfidisch gebundener, vermutlich in einer einfachen Vertretung eines geringen Teiles des Ba durch Pb begründeter Pb-Gehalte, daß die Kristallisation und Umkristallisation der Baryte im Pb-Typ bei

Anwesenheit konzentrierter Solen vor sich gegangen sein muß. Der Cu-Typ, der zonar Bleiglanz enthält, muß in Verfolgung unserer Ansichten bei der Kristallisation aus relativ verdünnten Solwässern auftreten. In diesem Sinne ist es eine angenehme Bestätigung der vertretenen Ansicht, wenn im Cu-Typ selbst und in den Cu-Typ führenden Aufschlüssen eine reiche Paragenese von ausgesprochen sauerstoffreichen Verbindungen auftritt, wie sie sonst an oberflächennahe Oxydationsbildungen geknüpft vorkommt. Die paragenetische Verknüpfung des Cu-Typs mit Zementationskupferglanz, Covellin, zementativem Bornit, Tenorit, Mennige und vor allem mit Nadeleisenerz, das auch neben Neubildungen von Bleiglanz im Cu-Typ zonar eingeschlossen vorkommt, zeigt ungewöhnliche, gewissermaßen „brackische“ Bildungsbedingungen an. Das Auftreten des Cu-Typ aber weist den Weg, die Bahnen zu finden, die schwach oder nichtsalziges Oberflächenwasser bei der Diffusion ins salzige Tiefengrundwasser benutzt.

IV. Einflüsse des Fremdioneninhaltes der Lösungen sind naheliegend die Ursache zur Unterschiedlichkeit der Verbreitung vom Fe- und Pb-Typ. Die strenge räumliche Trennung beider Typen, die Beschränkung des Vorkommens des Fe-Typs an die bleiarmer eisenreichen Gangteile und die auffällige Bindung des Pb-Typs an bleireiche Partien, die bei gleichem nur auf FeS_2 beschränktem Sulfidinhalt in beiden Formen, parallel geht mit dem Auftreten von nicht sulfidisch gebundenem Blei im Pb-Typ, zeigen wohl eindeutig, daß für den Pb-Typ als trachtgestaltendes Moment der Fremdionengehalt in Anspruch genommen werden muß. Der Fe-Typ hingegen könnte auch als bleifreier Einheitstyp bezeichnet werden und scheint in seiner Außenform nur mittelbar mit einer Steigerung des Fe-Ionengehaltes der Sole verbunden zu sein. Daß Kupfer und Blei gemeinsam im Cu-Typ auftreten, spricht für Ähnlichkeiten im Verhalten der Ionenaktivitäten von Cu- und Pb. Die größere Häufigkeit von Zonareinschlüssen des CuFeS_2 dem PbS gegenüber läßt vermuten, daß die Ionenaktivität des Cu zwar auch mit steigenden Cl-Ionenkonzentrationen, aber doch weniger stark gemindert wird als die des Pb.

Die beschriebenen Übergangsglieder in den Trachtenreihen charakterisieren also genetisch gesehen Übergangsbedingungen zwischen den Einheitszuständen.

I. Cl-ionenreiche Wässer, Anwesenheit von Pb-Ionen (Pb-Typ).

II. Cl-ionenreiche Wässer ohne Pb-Gehalte (Fe-Typ).

III. Cl-Ionen ärmere Wässer (Cu-Typ).

Der Einzeltyp zeigt, wenn zonar gebaut, labile äußere Bedingungen und die Richtung von Änderungen im oben angegebenen Rahmen an. Fehlt der Zonarbau, so ist der Übergangstyp Ausdruck einer stabilen Zwischenbedingung, über deren Natur aus dem Trachtbild des Kristalls Schlüsse gezogen werden können.

Für die Praxis ergibt sich aus den getroffenen Feststellungen, daß man bemüht sein muß, am Schwerspat, der in seiner Verbreitung im Ruhrgebiet viel gemeiner ist als Bleiglanz und Blende, Trachtgestaltungsfragen auch weiterhin zu verfolgen. Denn wenn auch, wie es sich in der Lagerstätte von Stein V gezeigt hat, innerhalb des Erzkörpers der Schwerspat selbst bis auf Reste in großen Teufen (3a-Sohle) jung fortgeführt sein kann, so gilt doch, daß mit dem Auftreten nicht sulfidisch gebundener Pb-Gehalte im Baryt, ausgedrückt im Pb-Typ, unter Umständen auf die Nachbarschaft von Bleiglanz geschlossen werden darf.

Die Durchmusterung des Sulfidinhalt eines reichen Formenmaterials von Schwerspäten der Grube Christian Levin in Essen hat gezeigt, daß alle Glieder der Erzparagenese der Lagerstätte als altersgleiche Bildungen — Pyrit und Markasit eindeutig in mehreren regelmäßigen Verwachsungen mit Schwerspat — im Zonarbau der Baryte vorkommen. Aus Wechselbeziehungen zwischen der Tracht der Baryte, der Art ihrer Sulfideinschlüsse und nicht sulfidisch gebundener Pb-Gehalte ließ sich zeigen, daß kristallographische Übergangstypen zwischen 3 Grundformen der Ausdruck von Übergängen zwischen 3 sehr gemeinen Kristallisationsbildungen sind, und daß sich der Trachtwechsel ganz im Rahmen schon früher beschriebener Umbildungsvorgänge in der Lagerstätte vollzogen hat.

Literatur.

- [1] BOEKER, H. E.: Die Mineralausfüllung der Querverwerfungsspalten im Bergrevier Werden und einigen angrenzenden Gebieten. Glückauf Bd. 42 (1906) S. 1065. — [2] RAMDOHR, P.: Die orientierten Verwachsungen von Bleiglanz, Cotunnit und Anglesit der Grube Christian Levin bei Essen-Borbeck. Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Math.-naturwiss. Kl. (1947). — [3] SEELIGER, E.: Pseudohydrothermale Pb-Zn-Erzgänge im Ruhrgebiet und im Gebiet von Velbert-Lintorf. Arch. Lagerstättenforsch. H. 80 (1950).

Dr. E. SEELIGER, Heidelberg, Hauptstraße 47—51.

3. Band

Inhaltsverzeichnis.

1. Heft

	Seite
KLEBER, W., Dielektrisches Verhalten und Struktur der Kristalle. Mit 2 Textabbildungen	1
LEHMANN, E., Über Miktitbildung. Mit 11 Textabbildungen	9
BORCHERT, H., Zur Geochemie des Fluors. Mit 1 Textabbildung	36
TRÖGER, W. E., Ein neues Nomogramm zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels. Mit 5 Textabbildungen	44
KUBACH, I., Darstellungen zur Geochemie des Siliziums. Mit 6 Textabbildungen	53
SEELIGER, E., Sulfidinhalt, orientierte Verwachsungen und Trachtwechsel am Schwer-spat von Christian Levin. Mit 7 Textabbildungen und 2 Tafeln	60

Für die nächsten Hefte sind zur Veröffentlichung vorgesehen:

- NICKEL, E., Die mineralfazielle Stellung der Hornblendegabros im Gebirgszug von Heppenheim-Lindenfels (Odenwald).
- SCHÜLLER, A., Ein Beispiel für Ichor-Metamorphose.
- RATH, R., Die Bestimmung des Brechvermögens und des optischen Achsenwinkels monokliner Kristalle nach der asymmetrischen Prismenmethode.
- BORCHERT, W., Kontinuierliche Schwärzungskurven und diffuse Röntgenstrahlenreflexe bei Einschlußverbindungen.
- KÜHN, R., Reaktionen zwischen festen, insbesondere ozeanischen Salzen.
- WEISKIRCHNER, W., Zur Kenntnis der Olivingruppe.
- LOCHER, F. W., Kurzer Bericht über die sedimentpetrographische Untersuchung zweier Lotkerne der Albatros-Expedition.
- STEGMÜLLER, L., Über Flüssigkeitseinschlüsse in Fluoritkristallen.
- STEGMÜLLER, L., Bestimmung der optischen Natur durchsichtiger Einschlußkörper, entwickelt am Fluorit.
- HEMBOLD, Beitrag zur Petrographie der Tanner Grauwacken.
- LIPPMANN, F., Mineralogische Untersuchungen an einigen niederhessischen Tertiärtonen unter besonderer Berücksichtigung der Differentialthermoanalyse.

Unveränderter Nachdruck 1970

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Gesamtherstellung: fotokop wilhelm weihert, Darmstadt

